

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-249495

(43)Date of publication of application : 09.09.2004

(51)Int. Cl.

B32B 9/00
B32B 27/30
C08F214/28
C08F216/14
G02F 1/1335
G09F 9/00

(21)Application number : 2003-040041

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 18.02.2003

(72)Inventor : OTANI SHIGEAKI

(54) ANTIREFLECTIVE FILM, POLARIZING PLATE AND IMAGE DISPLAY APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antireflective film excellent in weatherability (especially, light fastness) and manufactured inexpensively and to provide a polarizing plate and an image display apparatus wherewith the antireflective film is incorporated.

SOLUTION: This antireflective film is constituted by providing at least one high refractive index layer and at least one low refractive index layer on a transparent support. The low refractive index layer contains inorganic fine particles mainly comprising titanium dioxide containing at least one element selected from cobalt, aluminum and zirconium and the high refractive index layer is composed of a cured film with a refractive index of 1.55-2.40 comprising a copolymer containing a repeating unit derived from a fluorine-containing vinyl monomer and a repeating unit having a (meth)acryloyl group in its side chain.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-249495

(P2004-249495A)

(43) 公開日 平成16年9月9日(2004.9.9)

(51) Int. Cl.⁷

F1

テーマコード(参考)

B32B 9/00

B32B 9/00

A

2H091

B32B 27/30

B32B 27/30

D

4F100

C08F 214/28

C08F 214/28

4J100

C08F 216/14

C08F 216/14

5G435

G02F 1/1335

G02F 1/1335

審査請求 未請求 請求項の級 15 O L (全 58 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-40041 (P2003-40041)

(71) 出願人 000005201

(22) 出願日

平成15年2月18日(2003.2.18)

富士写真フイルム株式会社
神奈川県足柄市中区2-10番地

(74) 代理人 100105047

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100105589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100090343

弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止フィルム、偏光板及び画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】耐候性(特に、耐光性)に優れた、カン安插に製造できる反射防止フィルムを提供すること。また、反射防止フィルムを組み入れて上記特徴を有する偏光板及び画像表示装置を提供すること。

【解決手段】コバルト、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの元素を含む二酸化チタンを主成分とする無機顔料粒子を含有し、かつ、皮膜の屈折率が1.5以下、2.4以下であることを特徴とする高屈折率層、含フッ素ビニルモノマーから導かれる繰返し単位と側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する繰返し単位とを含んでなる共重合体の硬化皮膜からなる低屈折率層を有する反射防止フィルム、偏光板、画像表示装置。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明支持体上に高屈折率層および低屈折率層をそれぞれ少なくとも一層有する反射防止フィルムであって、該高屈折率層は二酸化チタンを主成分とし、かつコバルト、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれた少なくとも1つの元素を含有する無機微粒子を含む、屈折率が1.55～2.40の構成層であり、該低屈折率層は、含フッ素ビニルモノマーから導かれる繰り返し単位と側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する繰り返し単位とを含んでなる共重合体の硬化皮膜からなる構成層であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項2】

前記高屈折率層が下記数式(Ⅰ)を満たし、前記低屈折率層が下記数式(Ⅱ)を満たすことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の反射防止フィルム、

数式(Ⅰ)

$$(m\lambda/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m\lambda/4) \times 1.3$$

(数式(Ⅰ)中、 m は正の整数を、 n_1 は高屈折率層の屈折率を、 d_1 は高屈折率層の層厚(nm)をそれぞれ表す。また、 λ は分光波長域380～680nmの範囲の任意の可視光の波長(nm)である、)

数式(Ⅱ)

$$(n\lambda/4) \times 0.7 < n_2 d_2 < (n\lambda/4) \times 1.3$$

(数式(Ⅱ)中、 n は正の奇数を、 n_2 は低屈折率層の屈折率を、 d_2 は低屈折率層の層厚(nm)をそれぞれ表す。また、 λ は分光波長域380～680nmの範囲の任意の可視光の波長(nm)である、)

【請求項3】

前記無機微粒子が光触媒活性を低下または消失させる無機化合物、有機金属化合物および有機化合物の少なくとも1種の化合物により被覆されていることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の反射防止フィルム。

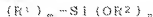
【請求項4】

該光触媒活性を低下または消失させる化合物が、コバルト、アルミニウムおよびジルコニウムから選ばれた少なくとも1つの元素を含有する無機化合物であることを特徴とする請求項3に記載の反射防止フィルム。

【請求項5】

該光触媒活性を低下または消失させる化合物として、下記一般式Aで表される有機金属化合物又はその誘導体によって無機微粒子が被覆されていることを特徴とする請求項3に記載の反射防止フィルム、

一般式A



(式中、 R^1 は置換もしくは無置換のアルキル基、又は、アリール基を表す、 R^2 は置換、又は、無置換のアルキル基、又は、アシル基を表す。 m は0又は1～3の整数を表す。 n は1～4の整数を表す。 m と n の合計は4である。)

【請求項6】

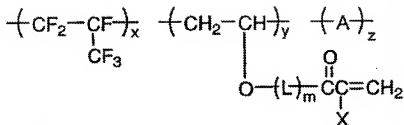
該光触媒活性を低下または消失させる化合物が、アニオン性基を有する有機化合物であることを特徴とする請求項3に記載の反射防止フィルム。

【請求項7】

前記共重合体が下記一般式(Ⅰ)で表わされることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の反射防止フィルム、

【化1】

一般式1



(一般式(1)中、Lは炭素数1～10の連結基を表し、mは0または1を表す。Xは水素原子またはメチル基を表す。Aは任意のビニルモノマーから導かれる繰り返し単位を表し、単一成分であっても複数の成分で構成されていても良い。x、y、zはそれぞれの構成成分のモル%を表し、30 ≤ x ≤ 60、5 ≤ y ≤ 70、0 ≤ z ≤ 65を満たす値である。)

【請求項8】

前記共重合体が低屈折率層固形分の90質量%以上を占めることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載の反射防止フィルムを偏光膜の保護フィルムの少なくとも一方に用いたことを特徴とする偏光板。

【請求項10】

反射防止フィルムを偏光膜の少なくとも一方の保護フィルムとして貼り合わせる偏光板の製造方法であって、請求項1～8のいずれかに記載の反射防止フィルムを酸化処理して偏光膜と貼り合わせることを特徴とする請求項9に記載の偏光板の製造方法。

【請求項11】

請求項10に記載の製造方法によって得られた偏光板。

【請求項12】

請求項1～8のいずれかに記載の反射防止フィルムを偏光膜の保護フィルムの一方向、光学異方性を有する光学補償フィルムを偏光膜の保護フィルムのもう一方に用いたことを特徴とする請求項9または11に記載の偏光板。

【請求項13】

該光学補償フィルムが、透明支持体の一方の面に光学異方性をもつ光学補償層を有しており、該光学補償層は光学異方性を有するディスコティック構造単位を有する化合物からなる層であり、該ディスコティック構造単位の円盤面は透明支持体面に対して傾いており、且つ該円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学補償層の深さとともに変化していることを特徴とする請求項12に記載の偏光板。

【請求項14】

請求項1～8のいずれかに記載の反射防止フィルム又は請求項9、11～13のいずれかに記載の偏光板が画像表示面に配置されていることを特徴とする画像表示装置。

【請求項15】

該画像表示装置がTN、STN、IPS、VA、OCBのいずれかのモードの透過型、反射型又は半透過型の液晶表示装置であることを特徴とする請求項14に記載の画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反射防止フィルム、偏光板及びそれらを用いた画像表示装置に関する。とくに優れた反射防止機能を有し、しかも安価に供給できる反射防止フィルム、偏光板及び画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

反射防止フィルムは、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような様々な画像表示装置において、外光の反射や像の映り込みによるコントラスト低下を防止するために、ディスプレイの表面に配置される。そのため、反射防止フィルムには高い物理強度（耐擦傷性など）、耐薬品性、耐候性（耐湿熱性、耐光性など）が要求される。

【0003】

反射防止フィルムに用いる反射防止層（高屈折率層、中屈折率層、低屈折率層など）としては、金属酸化物の透明薄膜を積層させた多層膜が従来から広く用いられている。金属酸化物の透明導膜は、化学蒸着（CVD）法や物理蒸着（PVD）法、特に物理蒸着法の一つである真空蒸着法により形成することが通常に行われてきた。

【0004】

しかし、蒸着による金属酸化物の透明薄膜の形成方法は生産性が低く大量生産に適しておらず、生産性が高い塗布により形成する方法が提案されている。

反射防止フィルムを塗布で作製する場合、高屈折率層は、高い屈折率を有する無機微粒子をより微細に分散し、皮膜中に導入して作製することが好ましい。高い屈折率を有する無機微粒子を微細な分散状態を保ったまま、より多く皮膜中に導入することで、より高い屈折率を有する透明な高屈折率層が形成される（例えば、特許文献1〜5参照）。

【0005】

高屈折率層に、極めて高い屈折率を有する二酸化チタン微粒子を導入することは非常に有効である。しかし、二酸化チタン微粒子は、光触媒機能を有しており、高屈折率層（反射防止フィルム）を太陽光のもとで長時間使用すると、これが高屈折率層に含まれている有機化合物を分解するので物理的強度、光学性能などを著しく悪化させる。このような現象は二酸化チタン微粒子が微細な分散状態を保っている高屈折率層において特に顕著に発生する。

従って、塗布により作製でき、二酸化チタン微粒子を含有し、しかも、耐候性（特に、耐光性）に優れた高屈折率層を作製することは望まれているが、未だに十分に要請を満たすことはできていない。

また反射防止フィルムは、高屈折率層の上に適切な膜厚の低屈折率層を形成することにより作製できる。この低屈折率層も生産性の観点から塗布により形成することが好ましい。低屈折率層を形成する方法として、種々の方法（例えば、特許文献6〜8参照）が知られているが、耐候性に対して十分な性能を有していない。

【0006】

また、近年、液晶表示装置（LCD）は大画面化が進み、反射防止フィルムを覆置した液晶表示装置が増大している。

液晶表示装置（LCD）において偏光板は不可欠な光学材料であり、一般に、偏光膜が2枚の保護フィルムによって保護されている構造をしているが、さらに耐候性や反射防止性の機能をもつ反射防止フィルムを設けることは、表示板の構成層が多くなり、製造コスト面と機能発揮の両面で制約が大きい。液晶表示装置の保護フィルムに反射防止機能を付与することで耐候性や物理的保護性および反射防止性を有し、かつコスト削減と薄手化を実現させる表示装置が期待できるのでその開発が望まれている。

【0007】

【特許文献1】

特開平8-110401号

【特許文献2】

特開平8-179123号

【特許文獻3】

特開平11-153703号

【特許文獻4】

特開2001-166104号

【特許文獻5】

特開2002-156508号

【特許文獻6】

特開平8-92323号

【特許文獻7】

特開平12-17028号

【特許文獻8】

特開平10-25388号

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した背景によるもので、その目的は耐候性に優れた反射防止フィルムを安価で大蔵に提供することである。さらなる目的は、適切な手段により反射防止処理がされている偏光板及び画像表示装置を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は、下記(1)～(27)の構成の反射防止フィルム、(28)～(30)の偏光板、及び(31)、(32)の画像表示装置により達成された。

(1) 透明支持体上に高屈折率層および低屈折率層をそれぞれ少なくとも一層有する反射防止フィルムであって、該高屈折率層は二酸化チタンを主成分とし、かつコバルト、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの元素を含有する無機微粒子を含む、屈折率が1.55～2.40の構成層であり、該低屈折率層は、含フッ素ビニルモノマーから導かれる繰り返し単位と側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する繰り返し単位とを含んでなる共重合体の硬化皮膜からなる構成層であることを特徴とする反射防止フィルム

【0010】

(2) 前記高屈折率層の屈折率が1.65～2.10であることを特徴とする上記(1)

に記載の反射防止フィルム。

(3) 前記高屈折率層の屈折率が1.80～2.00であることを特徴とする上記(1)

又は(2)に記載の反射防止フィルム。

(4) 前記高屈折率層が下記数式(1)、前記低屈折率層が下記数式(11)を満たすことを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の反射防止フィルム、

数式(1)

$$(n\lambda/4) \times 0.7 < n_1 \cdot d_1 < (n\lambda/4) \times 1.3$$

数式(1)中、 m は正の整数(一般に1、2または3)であり、 n_1 は高屈折率層の屈折率であり、そして、 d_1 は高屈折率層の層厚(nm)である。 λ は可視光線の波長(nm)であり、380～680nmの範囲の値である。

数式(11)

$$(n\lambda/4) \times 0.7 < n_2 \cdot d_2 < (n\lambda/4) \times 1.3$$

数式(11)中、 n は正の奇数(一般に1)であり、 n_2 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_2 は低屈折率層の層厚(nm)である。 λ は可視光線の波長(nm)であり、380～680nmの範囲の値である。

【0011】

(5) 前記無機微粒子がコバルトを含有する二酸化チタンを主成分とすることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(6) 前記無機微粒子が光触媒活性を低下または消失させる有機金属化合物、有機化合物の少なくとも1種類以上の化合物により被覆されていることを特徴とする上

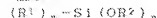
記(1)～(5)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(7) 前記光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物が、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの元素を含有する無機化合物であることを特徴とする上記(6)に記載の反射防止フィルム。

【0012】

(8) 該光触媒活性を低下又は消失させる有機金属化合物が、下記一般式Aで表される有機金属化合物、及び、その誘導体であることを特徴とする上記(6)に記載の反射防止フィルム。

一般式A



(式中、R¹は置換もしくは無置換のアルキル基、又は、アリール基を表す。R²は置換、又は、無置換のアルキル基、又は、アシル基を表す。mは0又は1～3の整数を表す。nは1～4の整数を表す。mとnの合計は4である。)

(9) 該光触媒活性を低下又は消失させる有機化合物が、アニオン性基を有する有機化合物であることを特徴とする上記(6)に記載の反射防止フィルム。

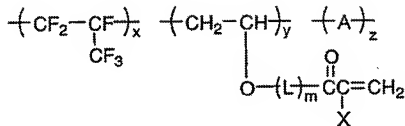
(10) 前記共重合体が下記一般式(1)で表わされることを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載の反射防止膜フィルム。

【0013】

【化2】

【化1】

一般式1



【0014】

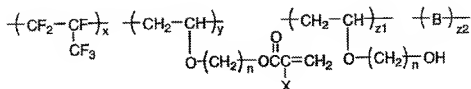
(一般式(1)中、Lは炭素数1～10の連結基を表し、mは0または1を表す。Xは水素原子またはメチル基を表す。Aは任意のビニルモノマーから導かれる繰返し単位を表し、単一成分であっても複数の成分で構成されていても良い。x、y、zはそれぞれの構成成分のモル％を表し、30≦x≦60、5≦y≦70、0≦z≦60を満たす値を表す。)

(11) 前記共重合体が下記一般式(2)で表わされることを特徴とする上記(1)～(10)のいずれかに記載の反射防止膜フィルム。

【0015】

【化3】

一般式2



【0016】

(一般式(2)中、X、x、yはそれぞれ一般式(1)の説明と同じである。Bは任意のビニルモノマーから導かれる繰返し単位を表し、単一成分であっても複数の成分で構成されていても良い。x1およびx2はそれぞれの構成成分のモル%を表し、 $0 \leq x1 \leq 65$ 、 $0 \leq x2 \leq 65$ を満たす値を表す。nは $2 \leq n \leq 10$ を満たす整数を表す。)

(12) 前記共重合体が、 $4.0 \leq x \leq 6.0$ 、 $3.0 \leq y \leq 6.0$ 、 $x + y = 0$ を満たすことを特徴とする上記(11)に記載の反射防止フィルム。

(13) 前記共重合体が低屈折率層固形分の90質量%以上を占めることを特徴とする上記(1)～(12)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(14) カルボキシル基、スルホン酸基及びリン酸基から選択されるアニオン性基を有する分散剤を含有することを特徴とする上記(1)～(13)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(15) 該分散剤の重量平均分子量(Mw)が1000以上であることを特徴とする上記(14)に記載の反射防止フィルム。

(16) 該分散剤が、アニオン性基と、架橋又は重合性官能基とを有することを特徴とする上記(14)又は(15)に記載の反射防止フィルム。

【0017】

(17) 該分散剤の架橋又は重合性官能基が(メタ)アクリロイル基又はアリル基であることを特徴とする上記(16)に記載の反射防止フィルム。

(18) 高屈折率層が有機化合物であるバインダーを含有しており、該有機化合物のバインダーが、電離放射線硬化性化合物の硬化物を含有することを特徴とする上記(1)～(17)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(19) 該高屈折率層のバインダーが、有機化合物と電離放射線硬化性化合物と該分散剤の硬化物を含有することを特徴とする上記(14)～(18)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(20) 透明支持体と高屈折率層との間に、ハードコート層を有することを特徴とする上記(1)～(19)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(21) 高屈折率層が酸素濃度が10体積%以下の雰囲気中で形成されていることを特徴とする上記(1)～(20)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【0018】

(22) 該酸素濃度が4体積%以下の雰囲気であることを特徴とする上記(21)に記載の反射防止フィルム。

(23) 酸素濃度の雰囲気中が、窒素バージ(本明細書では窒素ガス置換により他の気体を除去することを窒素バージと呼ぶ)により実現されたことを特徴とする上記(21)又は(22)に記載の反射防止フィルム。

(24) 透明支持体がトリアセチルセルロースフィルムであることを特徴とする上記(1)～(23)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(25) 高屈折率層を有する側の表面に凹凸を有しており、該表面の平均表面粗さ(Ra)が0.01～0.4 μ mであることを特徴とする上記(1)～(24)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(26) 高屈折率層を有する側の表面の動摩擦係数が0.25以下であることを特徴とする上記(1)～(25)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(27) 高屈折率層を有する側の表面の水に対する接触角が90°以上であることを特徴とする上記(1)～(26)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【0019】

(28) 上記(1)～(27)のいずれかに記載の反射防止フィルムを偏光膜の保護フィルムの少なくとも一方に用いたことを特徴とする偏光膜。

(29) 上記(1)～(27)のいずれかに記載の反射防止フィルムを偏光膜の保護フィルムの一方に、光学異方性のある光学補償フィルムを偏光膜の保護フィルムのもう一方に用いたことを特徴とする上記(28)に記載の偏光膜。

(30) 該光学補償フィルムが、透明支持体の一方の面に光学異方層をもつ光学補償層を

有しており、該光学補償層は光学異方性を有するディスコティック構造単位を有する化合物からなる層であり、該ディスコティック構造単位の円盤面は透明支持体面に対して傾いており、且つ該円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学補償層の深さとともに変化していることを特徴とする上記(29)に記載の偏光板。

【0020】

(31) 上記(1)～(27)のいずれかに記載の反射防止フィルム又は上記(28)～(30)のいずれかに記載の偏光板が画像表示面に配置されていることを特徴とする画像表示装置。

(32) 該画像表示装置がTN、STN、IPS、VA、OCBのモードの透過型、反射型又は半透過型の液晶表示装置であることを特徴とする上記(31)に記載の画像表示装置。

(33) 反射防止フィルムを偏光膜の少なくとも一方の保護フィルムとして貼り合わせる偏光板の製造方法であって、上記(1)～(1)のいずれかに記載の反射防止フィルムを酸化処理して偏光膜と貼り合わせることを特徴とする偏光板の製造方法。

【0021】

【本発明の実施の形態】

以下に本発明の詳細を説明する。

〔透明支持体〕

透明支持体としては、プラスチックフィルムであることが好ましい。プラスチックフィルムとしてはセルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、エトキセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリエチレンテレフタレート）、ポリスチレン（例、シジオタクチックポリスチレン）、ポリオレフィン（例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン）、ポリルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレートおよびポリエーテルケトンが含まれる。トリアセチルセルロース、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートが好ましく、特に、液晶表示装置に用いる場合、トリアセチルセルロースであることが好ましい。

【0022】

透明支持体がトリアセチルセルロースフィルムの場合、トリアセチルセルロースを溶剤に溶解して調製したトリアセチルセルロース溶液（ドープと称する）を単層流延、複数層共流延の何れかの流延方法により作製したトリアセチルセルロースフィルムが好ましい。

【0023】

特に、環境保全の観点から、トリアセチルセルロースを低温溶解法あるいは高温溶解法によってジクロロメタンを実質的に含まない溶剤に溶解することで調製したトリアセチルセルロースドープを用いて作製したトリアセチルセルロースフィルムが好ましい。

単層のトリアセチルセルロースフィルムは、公開特許公報の特開平7-11055等で開示されているドラム流延、あるいはバンド流延等により作製され、後者の複数の層からなるトリアセチルセルロースフィルムは、公開特許公報の特開昭61-94725、特公昭62-43346等で開示されている、いわゆる共流延法により作製される。

【0024】

例えば、原料フレークをハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン等）、アルコール類（メタノール、エタノール、ブタノール等）、エステル類（蟻酸メチル、酢酸メチル等）、エーテル類（ジオキサン、ジオキソラン、ジエチルエーテル等）等の溶剤にて溶解し、これに必要に応じて可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、滑り剤、潤滑促進剤等の各種の添加剤を加えた溶液（ドープ）を、水平式のエンドレスの金属ベルトまたは回転するドラムからなる支持体の上に、ドープ供給手段（ダイと称する）により流延する。

単層ならば単一のドープを単層流延し、複数の層ならば高濃度のセルロースエステルドー

ブの両面に低濃度ドーパを共流延し、支持体上である程度乾燥して附性が付与されたフィルムを支持体から剝離し、次いで各種の搬送手段により乾燥部を通過させて溶剤を除去する。

【0025】

上記のような、トリアセチルセルロースを溶解するための溶剤としては、ジクロロメタンが代表的である。しかし、地球環境や作業環境の観点から、溶剤はジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないことが好ましい。「実質的に含まない」とは、有機溶剤中のハロゲン化炭化水素の割合が質量%未満（好ましくは2質量%未満）であることを意味する。ジクロロメタン等を実質的に含まない溶剤を用いてトリアセチルセルロースのドーパを調整する場合には、後述するような特殊な溶解法を用いることが好ましい。

【0026】

第一の方法は、冷却溶解法と称され、以下に説明する。まず室温付近の温度（ $-10 \sim -40^{\circ}\text{C}$ ）で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。次に、混合物は $-100 \sim -10^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $-80 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-50 \sim -20^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $-50 \sim -30^{\circ}\text{C}$ ）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（ -75°C ）や冷却したジエチレングリコール溶液（ $-30 \sim -20^{\circ}\text{C}$ ）中で実施できる。このように冷却すると、トリアセチルセルロースと溶剤の混合物は固化する。さらに、これを $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ）に加熱すると、溶剤中にトリアセチルセルロースが流動する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよいし、温浴中で加熱してもよい。

【0027】

第二の方法は、高温溶解法と称され、以下に説明する。まず室温付近の温度（ $-10 \sim -40^{\circ}\text{C}$ ）で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。本発明のトリアセチルセルロース溶液は、各種溶剤を含有する混合溶剤中にトリアセチルセルロースを添加し予め調整させることが好ましい。本法において、トリアセチルセルロースの溶解濃度は30質量%以下が好ましいが、フィルム製膜時の乾燥効率の点から、なるべく高濃度であることが好ましい。次に有機溶剤混合液は、 $0.2 \text{ MPa} \sim 3.0 \text{ MPa}$ の加圧下で $70 \sim 240^{\circ}\text{C}$ に加熱される（好ましくは $80 \sim 220^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $100 \sim 190^{\circ}\text{C}$ ）、次にこれらの加熱溶液はそのままでは使用できないため、使用された溶剤の最も低い沸点以下に冷却する必要がある。その場合、 $-10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ に冷却して常圧に戻すことが一般的である。冷却したトリアセチルセルロース溶液が内蔵されている高圧高温容器や配管系を、室温に放置するだけでもよく、更に好ましくは冷却水などの冷媒を用いて該装置を冷却してもよい。

【0028】

上記の透明支持体の膜厚は特に限定されるものではないが、膜厚は $1 \sim 300 \mu\text{m}$ がよく、好ましくは $30 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $40 \sim 120 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $40 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

透明支持体の光透過率は、80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明支持体のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい（ここでいうヘイズは通常用いられている意味のヘイズで、文部科学省・学術用語審議会発行の学術用語集に写真用語として採録されており、汎用のヘイズメーターで求められる）。透明支持体の屈折率は、1.4～1.7であることが好ましい。透明支持体には、赤外線吸収剤又は紫外線吸収剤を添加してもよい。赤外線吸収剤の添加量は、透明支持体の0.01～20質量%であることが好ましく、0.05～10質量%であることがさらに好ましい。滑り剤として、不活性無機化合物の粒子を透明支持体に添加してもよい。無機化合物の例には、 SiO_2 、 TiO_2 、 BaSO_4 、 CaCO_3 、タルクおよびカオリンが含まれる。

【0029】

透明支持体は、表面処理を実施してもよい。表面処理の例には、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焔処理、紫外線照射処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズ

で処理、レーザー処理、硫酸処理およびオゾン酸化処理が含まれる。グロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ放電処理および火焔処理が好ましく、グロー放電処理とコロナ放電処理が特に好ましい。

【0030】

〔二酸化チタンを主成分とする無機微粒子〕

本発明の高屈折率層には、コバルト、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの元素を含有する二酸化チタンを主成分とする無機微粒子を含有する。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量(質量%)が多い成分を意味する。

本発明の高屈折率層の屈折率は屈折率1.55~2.40であり、いわゆる高屈折率層あるいは中屈折率層といわれている層であるが、以下の本明細書では、この層を高屈折率層と総称して呼ぶことがある。

本発明における二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は、屈折率が1.90~2.80であることが好ましく、2.10~2.80であることがさらに好ましく、2.20~2.80であることが最も好ましい。

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の一次粒子の重量平均径は1~200nmであることが好ましく、より好ましくは1~150nm、さらに好ましくは1~100nm、特に好ましくは1~80nmである。

【0031】

無機微粒子の粒子径は、光散乱法や電子顕微鏡写真により測定できる。無機微粒子の比表面積は、10~400m²/gであることが好ましく、20~200m²/gであることがさらに好ましく、30~150m²/gであることが最も好ましい。

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の結晶構造は、ルチル、ルチル/アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造が主成分であることが好ましく、特にルチル構造が主成分であることが好ましい。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量(質量%)が多い成分を意味する。

【0032】

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子に、Co(コバルト)、Al(アルミニウム)及びZr(ジルコニウム)から選ばれる少なくとも1つの元素を含有することで、二酸化チタンが有する光触媒活性を向上させることができ、本発明の高屈折率層の耐酸性を改良することができる。

特に、好ましい元素はCo(コバルト)である。また、2種類以上を併用することも好ましい。

Ti(チタン)に対するCo(コバルト)、Al(アルミニウム)又はZr(ジルコニウム)の含有量は、それぞれTiに対して0.05~30質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1~10質量%、さらに好ましくは0.2~7質量%、特に好ましくは0.3~5質量%、最も好ましくは0.5~3質量%である。

Co(コバルト)、Al(アルミニウム)及びZr(ジルコニウム)は、二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の内部と表面の少なくともいずれかに存在させることができるが、二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の内部に存在させることが好ましく、内部と表面の両方に存在することが最も好ましい。

Co(コバルト)、Al(アルミニウム)、Zr(ジルコニウム)を二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の内部に存在させる(例えば、ドーピング)には、種々の手法がある。例えば、イオン注入法(Vol. 18, No. 5, pp. 262~268, 1998: 青木 康)や、公開特許公報の特開平11-263620、特表平11-512336、ヨーロッパ公開特許第0335773号、特開平5-330825に記載の手法があげられる。

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の粒子形成過程において、Co(コバルト)、Al(アルミニウム)、Zr(ジルコニウム)を導入する手法(例えば、特表平11-512336、ヨーロッパ公開特許第0335773号、特開平5-330825に記載)が特に好ましい。

Co（コバルト）、Al（アルミニウム）、Zr（ジルコニウム）は、酸化物として存在することも好ましい。

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子には、目的により、さらに他の元素を含むこともできる。他の元素は、不純物として含んでいてもよい。他の元素の例には、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Mg、Si、PおよびSが含まれる。

【0033】

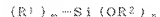
本発明に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は表面処理してもよい。表面処理は、無機化合物または有機化合物を用いて実施する。表面処理に用いる無機化合物の例には、コバルトを含有する無機化合物（ CoO_2 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 など）、アルミニウムを含有する無機化合物（ Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ など）、ジルコニウムを含有する無機化合物（ ZrO_2 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ など）、ケイ素を含有する無機化合物（ SiO_2 など）、鉄を含有する無機化合物（ Fe_2O_3 など）などが含まれる。

コバルトを含有する無機化合物、アルミニウムを含有する無機化合物、ジルコニウムを含有する無機化合物が特に好ましく、コバルトを含有する無機化合物、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ が最も好ましい。

表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤およびチタネートカップリング剤が含まれる。シランカップリング剤が最も好ましい。特に下記一般式Aで表される有機金属化合物およびその誘導体で表面処理されていることが好ましい。

【0034】

一般式A



一般式A式中、 R^1 は置換もしくは無置換のアルキル基もしくはアリール基を表す。 R^2 は置換もしくは無置換のアルキル基もしくはアリール基を表す。 m は0又は1〜3の整数を表し、 n は1〜4の整数を表すが、 m と n の合計は4である。

一般式Aにおいて、 R^1 は置換もしくは無置換のアルキル基もしくはアリール基を表す。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ヘキシル基、トープチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、デシル基、ヘキサデシル基等が挙げられる。 R^2 で表されるアルキル基の好ましい炭素数は、1〜30、より好ましい炭素数1〜16、特に好ましくは1〜6である。 R^1 で表されるアリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。

【0035】

置換基としては特に制限はないが、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素等）、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アルキル基（メチル基、エチル基、1-プロピル基、プロピル基、トープチル基等）、アリール基（フェニル基、ナフチル基等）、芳香族ヘテロ環基（フリル基、ピラゾリル基、ビリジル基等）、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、1-プロポキシ基、ヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（フェノキシ基等）、アルキルチオ基（メチルチオ基、エチルチオ基等）、アリールチオ基（フェニルチオ基等）、アルケニル基（ビニル基、1-プロペニル基等）、アルコキシシリル基（トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等）、アシルオキシ基（アセトキシ基、メタ）アクリロイル基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（フェノキシカルボニル基等）、カルバモイル基（カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N、N-ジメチルカルバモイル基、N-メチル-N-オクチルカルバモイル基等）、アシルアミノ基（アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、アクリルアミノ基、メタクリルアミノ基等）等が好ましい。

【0036】

これらのうちで更に好ましくは水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アルキル基、アルコキシシリル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基であり、特に好ましくはエポキシ基、重合性のアシルオキシ基（（メタ）アクリロイル基等）、重合性のアシル

アミノ基（アクリルアミノ基、メタクリルアミノ基等）である。またこれら置換基は更に置換されていても良い。

【0037】

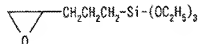
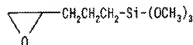
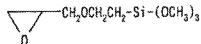
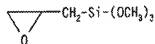
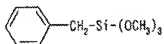
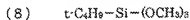
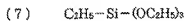
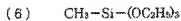
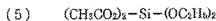
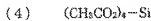
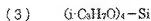
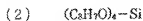
R² は置換もしくは無置換のアルキル基もしくはアシル基を表す。アルキル基、アシル基ならびに置換基の説明はR¹ と同じである。R² として好ましくは無置換のアルキル基もしくは無置換のアシル基であり、特に好ましくは無置換のアルキル基である。

【0038】

m は0又は1～3の整数を表す。n は1～4の整数を表す。m と n の合計は4である。R¹ もしくはR² が複数存在するとき、複数のR¹ もしくはR² はそれぞれ同じであっても異なっても良い。m として好ましくは0、1、2であり、特に好ましくは1である。以下に一般式Aで表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0039】

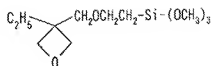
【化4】



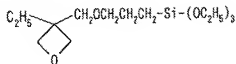
{ 0 0 4 0 }

{ 化 5 }

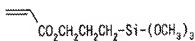
(14)



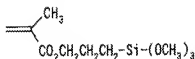
(15)

(16) $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$ (17) $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$

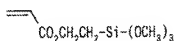
(18)



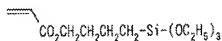
(19)



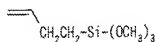
(20)



(21)



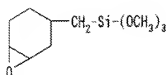
(22)



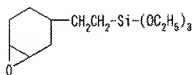
【 0041 】

【 化 6 】

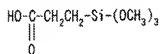
(2 3)



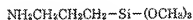
(2 4)



(2 5)



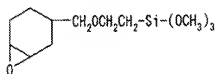
(2 6)



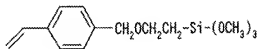
(2 7)



(2 8)



(2 9)

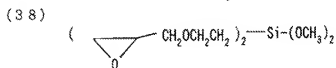
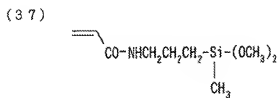
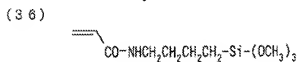
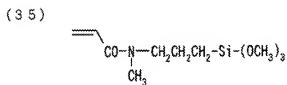
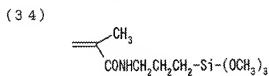
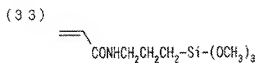
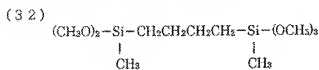
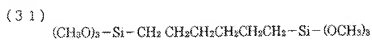


(3 0)



[0 0 4 2]

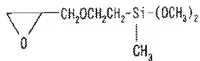
[化 7]



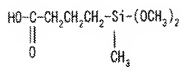
【 0 0 4 3 】

【 化 8 】

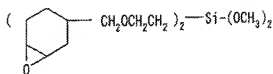
(39)



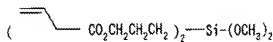
(40)



(41)



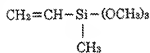
(42)



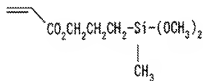
(43)



(44)



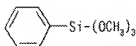
(45)



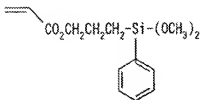
【 0014 】

【 化 9 】

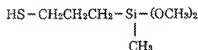
(46)



(47)



(48)



【0045】

これらの具体例の中で、(1)、(12)、(18)、(19)等が特に好ましい。一般式Aの化合物の含有量は、高屈折率層の全固形分の1〜90質量%が好ましく、より好ましくは2〜80質量%、特に好ましくは5〜50質量%である。

【0046】

チタネートカップリング剤としては、例えば、テトラメトキシシタタン、テトラエトキシシタタン、のどのテトライソプロポキシシタタンなどの金属アルコキシド、ブレンアクト（KR-11TS、KR-46B、KR-55、KR-41Bなど；味の素（株）製）などが挙げられる。

表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、その他アニオン性を有する有機化合物などが好ましく、特に好ましいのは、カルボキシ基、スルホン酸基、又は、リン酸基を有する有機化合物である。

ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸などが好ましく用いることができる。

表面処理に用いる有機化合物は、さらに、架橋又は重合性官能基を有することが好ましい。架橋、又は、重合性官能基としては、ラジカル種による付加反応・重合反応が可能なエチレン性不飽和基（例えば（メタ）アクリル基、アリル基、スチリル基、ビニルオキシ基等）、カチオン重合性基（エポキシ基、オキサタニル基、ビニルオキシ基等）、重縮合反応性基（加水分解性シリル基等、N-メチロール基）等が挙げられ、好ましくはエチレン性不飽和基を有する基である。

【0047】

これらの表面処理は、2種類以上を併用することもできる。アルミニウムを含有する無機化合物とジルコニウムを含有する無機化合物を併用することが、特に好ましい。

本発明の二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は、表面処理により特開2001-166104号公報記載のごとく、コア/シェル構造を有していても良い。

【0048】

高屈折率層に含有される二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状あるいは不定形状であることが好ましく、特に好ましくは不定形状、紡錘形状である。

【0049】

〔分散剤〕

本発明の高屈折率層に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の分散には、分散剤を用いることができる。

本発明の二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の分散には、アニオン性を有する分散

割を用いることが特に好ましい。

アニオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基（及びスルホ基）、リン酸基（及びホスホノ基）、スルホンアミド基等の酸性プロトンを与える基、またはその塩が有効であり、特にカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基及びその塩が好ましく、カルボキシル基及びリン酸基が特に好ましい。1分子当たりの分散剤に含有されるアニオン性基の数は、1個以上含有されていればよい。

無機微粒子の分散性をさらに改良する目的でアニオン性基は複数個が含有されていてもよい、平均で2個以上であることが好ましく、より好ましくは5個以上、特に好ましくは10個以上である。また、分散剤に含有されるアニオン性基は、1分子中に複数種類が含有されていてもよい。

【0050】

分散剤は、さらに架橋又は重合性官能基を含有することが好ましい。架橋又は重合性官能基としては、ラジカル種による付加反応・重合反応が可能なエチレン性不飽和基（例えば（メタ）アクリロイル基、アリル基、スチリル基、ビニルオキシ基等）、カチオン重合性基（エポキシ基、オキサタニル基、ビニルオキシ基等）、重縮合反応性基（加水分解性シリル基等、N-メチロール基）等が挙げられ、好ましくはエチレン性不飽和基を有する官能基である。

本発明の高屈折率層に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の分散に用いる好ましい分散剤は、アニオン性基、及び架橋又は重合性官能基を有し、かつ該架橋又は重合性官能基を側鎖に有する分散剤である。

アニオン性基、及び架橋又は重合性官能基を有し、かつ該架橋又は重合性官能基を側鎖に有する分散剤の重量平均分子量（Mw）は、特に限定されないが1000以上であることが好ましい。分散剤のより好ましい重量平均分子量（Mw）は2000～1000000であり、さらに好ましくは5000～200000、特に好ましくは10000～100000である。

【0051】

アニオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基（スルホ）、リン酸基（ホスホノ）、スルホンアミド基等の酸性プロトンを与える基、またはその塩が有効であり、特にカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基またはその塩が好ましく、カルボキシル基、リン酸基が特に好ましい。1分子当たりの分散剤に含有されるアニオン性基の数は、平均で2個以上であることが好ましく、より好ましくは5個以上、特に好ましくは10個以上である。また、分散剤に含有されるアニオン性基は、1分子中に複数種類が含有されていてもよい。

【0052】

アニオン性基、及び架橋又は重合性官能基を有し、かつ該架橋又は重合性官能基を側鎖に有する分散剤は、上記アニオン性基を側鎖又は末端に有する。側鎖にアニオン性基を導入する方法としては、例えばアニオン性基含有モノマー（例えば（メタ）アクリル酸、マレイン酸、部分エステル化マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、2-カルボキシエチル（メタ）アクリレート、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、磺酸モノ-2-（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル等を重合させる方法、水酸基、アミノ基等を有するポリマーに対して無水物を作用させる方法等の高分子反応の利用によって合成できる。

【0053】

側鎖にアニオン性基を有する分散剤において、アニオン性基含有繰り返し単位の組成は、全繰り返し単位のうちの10～40～100mole%の範囲であり、好ましくは1～50mole%。特に好ましくは5～20mole%である。

一方、末端にアニオン性基を導入する方法としては、アニオン性基含有連鎖移動剤（例えばナトリウムアクリレート）の存在下で重合反応を行なう手法、アニオン性基含有重合開始剤（例えば和光純薬工業V-501）を用いて重合反応を行なう手法等によって合成できる。

特に好ましい分散剤は、側鎖にアニオン性基を有する分散剤である。

であり、特に好ましくは5〜30mol%である。

本発明の好ましい分散剤は、架橋又は重合性官能基、アニオン性基を有するモノマー以外の適当なモノマーとの共重合体であっても良い。共重合成分に関しては特に限定はされないが、分散安定性、他のモノマー成分との相溶性、形成皮膜の強度等種々の観点から選択される。好ましい例としては、メチル（メタ）アクリレート、ヒープチル（メタ）アクリレート、ヒープチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ステレン等が挙げられる。

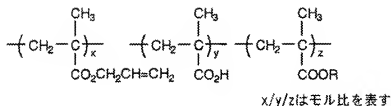
本発明の好ましい分散剤の形態は特に制限はないが、ブロック共重合体またはランダム共重合体であることが好ましくコストおよび合成的な容易さからランダム共重合体であることが特に好ましい。

【0060】

以下に本発明に好ましく用いられる分散剤の具体例を示すが、本発明用の分散剤はこれらに限定されるものではない。なお特に記載の無い場合はランダム共重合体を表す。

【0061】

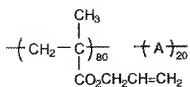
【化10】



	x	y	z	R	Mw
P-(1)	80	20	0	—	40,000
P-(2)	80	20	0	—	110,000
P-(3)	80	20	0	—	10,000
P-(4)	90	10	0	—	40,000
P-(5)	50	50	0	—	40,000
P-(6)	30	20	50	CH ₂ CH ₂ CH ₃	30,000
P-(7)	20	30	50	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	50,000
P-(8)	70	20	10	CH(CH ₃) ₃	60,000
P-(9)	70	20	10	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	150,000
P-(10)	40	30	30	$\text{—CH}_2\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$	15,000

【0062】

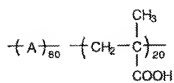
【化11】



	A	M _w
P-(11)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	20,000
P-(12)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	30,000
P-(13)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	100,000
P-(14)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$	20,000
P-(15)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)(OH)}_2 \end{array}$	50,000
P-(16)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O---(CH}_2\text{)}_5\text{---OP(O)(OH)}_2 \end{array}$	15,000

【 0 0 6 3 】

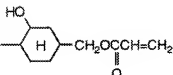
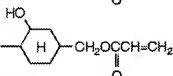
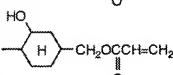
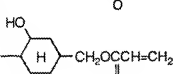
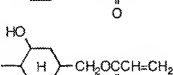
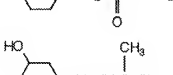
【 化 1 2 】



	A	Mw
P-(17)	$\text{---CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH=CH-}\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---}$	20,000
P-(18)	$\text{---CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC(=O)CH=CH}_2}{\text{CH---}}$	25,000
P-(19)	$\text{---CH}_2 - \underset{\text{COO-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH}_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---}$	18,000
P-(20)	$\text{---CH}_2 - \underset{\text{OC(=O)CH=CH}_2}{\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH---}}}\text{---}$	20,000
P-(21)	$\text{---CH}_2 - \underset{\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OC(=O)CH=CH}_2}{\text{CH---}}$	35,000

【 0 0 6 4 】

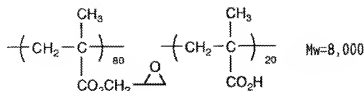
【 化 1 3 】

	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOR}^1}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_x$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_y$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOR}^2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_z$				
	R ¹	R ²	x	y	z	Mw	
P-(22)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}=\text{CH}_2$	C ₄ H ₉ (n)	10	10	80	25,000	
P-(23)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}=\text{CH}_2$	C ₄ H ₉ (t)	10	10	80	25,000	
P-(24)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CH}=\text{CH}_2$	C ₄ H ₉ (n)	10	10	80	500,000	
P-(25)		C ₄ H ₉ (n)	10	10	80	23,000	
P-(26)		C ₄ H ₉ (n)	80	10	10	30,000	
P-(27)		C ₄ H ₉ (n)	50	20	30	30,000	
P-(28)		C ₄ H ₉ (t)	10	10	80	20,000	
P-(29)		CH ₂ CH ₂ OH	50	10	40	20,000	
P-(30)		C ₄ H ₉ (n)	10	10	80	25,000	

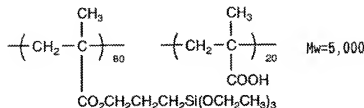
【 0065 】

【 化 4 】

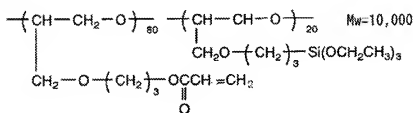
P-(36)



P-(37)



P-(38)



【0067】

分散剤の無機微粒子に対する使用量は、1～50質量％の範囲であることが好ましく、5～30質量％の範囲であることがより好ましく、5～20質量％であることが最も好ましい、また、分散剤は2種類以上を併用してもよい。

【0068】

〔高屈折率層及びその形成法〕

高屈折率層に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は、分散物の状態で高屈折率層の形成に使用する。

無機微粒子の分散において、前記の分散剤の存在下で、分散媒体中に分散する。分散媒体は、沸点が60～170℃の液体を用いることが好ましい。分散媒体の例には、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンジールアルコール）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル）、脂肪族炭化水素（例、ヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素）、芳香族炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、キシレン）、アミド（例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、n-メチルピロリドン）、エーテル（例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン）、エーテルアルコール（例、1-メトキシ-2-プロパノール）が含まれる。トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびブタノールが好ましい、特に好ましい分散媒体は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンである。

【0069】

無機微粒子は、分散機を用いて分散する。分散機の例には、サンドグラインダーミル（例、ピン付きビーズミル）、高速インペラーミル、ベッセルミル、ローラーミル、アトラクターおよびコロイドミルが含まれる。サンドグラインダーミルおよび高速インペラーミル

が特に好ましい。また、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散媒の例には、ボールミル、三本ロールミル、ニーダーおよびエクストルuderが含まれる。無機微粒子は、分散媒中でなるべく微細化されていることが好ましく、重量平均径は1～200nmである。好ましくは5～150nmであり、さらに好ましくは10～100nm、特に好ましくは10～80nmである。

無機微粒子を200nm以下に微細化することで透明性を損なわない高屈折率層を形成できる。

【0070】

本発明に用いる高屈折率層は、上記のようにして分散媒中に無機微粒子を分散した分散液に、好ましくは、さらにマトリックス形成に必要なバインダー前駆体（例えば、後述する電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーなど）、光重合開始剤等を加えて高屈折率層形成用の塗布組成物とし、透明支持体上に高屈折率層形成用の塗布組成物を塗布して、電離放射線硬化性化合物（例えば、多官能モノマーや多官能オリゴマーなど）の架橋反応又は重合反応により硬化させて形成することが好ましい。

【0071】

さらに、高屈折率層のバインダーを層の塗布と同時に塗布後に、分散剤と架橋反応又は重合反応させることが好ましい。

このようにして作製した高屈折率層のバインダーは、例えば、上記の好ましい分散剤と電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーとが、架橋又は重合反応し、バインダーに分散剤のアニオン性基が取りこまれた形となる。さらに高屈折率層のバインダーは、アニオン性基が無機微粒子の分散状態を維持する機能を有し、架橋又は重合構造がバインダーに皮膜形成能を付与して、無機微粒子を含有する高屈折率層の物理強度、耐薬品性、耐候性を改良する。

【0072】

電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーの官能基としては、光、電子線、放射線重合性のものが好ましく、中でも光重合性官能基が好ましい。

光重合性官能基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、スチル基、アリル基等の不飽和の重合性官能基等が挙げられ、中でも、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

【0073】

光重合性官能基を有する光重合性多官能モノマーの具体例としては、

ネオペンチルグリコールアクリレート、1,6-ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のアルキレングリコールの(メタ)アクリル酸ジエステル類；

トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールの(メタ)アクリル酸ジエステル類；

【0074】

ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート等の多価アルコールの(メタ)アクリル酸ジエステル類；

2,2-ビス(4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(アクリロキシ・ポリプロキシ)フェニル)プロパン等のエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシド付加物の(メタ)アクリル酸ジエステル類；

等を挙げることができる。

【0075】

さらにエポキシ(メタ)アクリレート類、ウレタン(メタ)アクリレート類、ポリエステル(メタ)アクリレート類も、光重合性多官能モノマーとして、好ましく用いられる。

【0076】

中でも、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル類が好ましい。さらに好ましくは、1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能モノマーが好ましい。

。具体的には、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、1, 2、4-トリシクロヘキサントラ(メタ)アクリレート、ペンタグリセロールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、(ジ)ペンタエリスリトールトリアクリレート、(ジ)ペンタエリスリトールペンタアクリレート、(ジ)ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、(ジ)ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールトリアクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサトリアクリレート等が挙げられる。

【0077】

多官能モノマーは、二種類以上を併用してもよい。

光重合性多官能モノマーの重合反応には、光重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤と光カチオン重合開始剤が好ましく、特に好ましいのは光ラジカル重合開始剤である。

光ラジカル重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのペンゾイルペンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類等が挙げられる。

【0078】

市販の光ラジカル重合開始剤としては、日本化薬(株)製のKAYACURE (DETX-S, BP-100, BDMK, CTX, BMS, 2-EAQ, ABQ, CPTX, EPD, ITX, QTX, BTC, MCAなど)、日本チバガイギー(株)製のイルガキュア(651, 184, 500, 907, 369, 1173, 2959, 4265, 4263など)、サトマー社製のEsacure (KIP100F, KB1, EB3, BP, X33, KTO46, KT37, KIP150, TZT)等が挙げられる。

【0079】

特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術(P, 159, 発行人: 高澤一弘, 発行所: (株)技術情報協会, 1991年発行)に記載されている。

市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、日本チバガイギー(株)製のイルガキュア(651, 184, 907)等が挙げられる。

【0080】

光重合開始剤は、多官能モノマー100質量部に対して、0.1~1.5質量部の範囲で使用するが好ましく、より好ましくは1~10質量部の範囲である。

光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の具体例として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンを挙げることができる。

市販の光増感剤としては、日本化薬(株)製のKAYACURE (DMB1, EPA)などが挙げられる。

光重合反応は、高屈折率層の塗布および乾燥後、紫外線照射により行うことが好ましい。本発明に用いる高屈折率層は、前記一般式Aで表される化合物、及び/又は、その誘導体化合物を含むことができる。

【0081】

高屈折率層においてバインダーは、さらにシラノール基を有することが好ましい。バインダーがさらにシラノール基を有することで、高屈折率層の物理強度、耐薬品性、耐水性がさらに改良される。

シラノール基は、例えば架橋又は重合性官能基を有する一般式Aで表される化合物を上記の高屈折率層形成用の塗布組成物に添加し、塗布組成物を透明支持体上に塗布して上記の分置剤、多官能モノマーや多官能オリゴマー、一般式Aで表される化合物を架橋反応、又は、重合反応させることによりバインダーに導入することができる。

【0082】

一般式Aで表される化合物で特に好ましいのは、架橋又は重合性官能基として(メタ)ア

クイロイル基を有する化合物であり、例えば、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0083】

高屈折率層においてバインダーは、アミノ基または四級アンモニウム基を有することも好ましい。

アミノ基または四級アンモニウム基を有する高屈折率層のバインダーは、例えば架橋又は重合性官能基とアミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーを上記の高屈折率層形成用の塗布組成物に添加し、塗布組成物を透明支持体上に塗布して上記の分散剤、多官能モノマーや多官能オリゴマーと架橋反応、又は、重合反応させることにより形成することができる。

【0084】

アミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーは、塗布組成物の中で無機微粒子の分散助剤として機能する、さらに、塗布後、分散剤、多官能モノマーや多官能オリゴマーと架橋反応、又は、重合反応させてバインダーとすることで高屈折率層における無機微粒子の良好な分散性を維持し、物理強度、耐薬品性、耐熱性に優れた高屈折率層を製作することが出来る。

【0085】

アミノ基または四級アンモニウム基を有する好ましいモノマーとしては、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアンモニウムクロライドなどがあげられる。

アミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーの分散剤に対する使用量は、1〜40質量%であることが好ましく、さらに好ましくは3〜30質量%、特に好ましくは3〜20質量%である。高屈折率層の塗布と同時にまたは塗布後に、架橋又は重合反応によってバインダーを形成すれば、高屈折率層の塗布前にこれらのモノマーを有効に機能させることができる。

【0086】

架橋又は重合しているバインダーは、ポリマーの主鎖が架橋又は重合している構造を有する。ポリマーの主鎖の例には、ポリオレフィン(飽和炭化水素)、ポリエーテル、ポリウレタ、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミン、ポリアミドおよびメラミン樹脂が含まれる。ポリオレフィン主鎖、ポリエーテル主鎖およびポリウレタ主鎖が好ましく、ポリオレフィン主鎖およびポリエーテル主鎖がさらに好ましく、ポリオレフィン主鎖が最も好ましい。

【0087】

ポリオレフィン主鎖は、飽和炭化水素からなる。ポリオレフィン主鎖は、例えば、不飽和重合性基の付加重合反応により得られる。ポリエーテル主鎖は、エーテル結合(—O—)によって繰り返し単位が結合している。ポリエーテル主鎖は、例えば、エポキシ基の開環重合反応により得られる。ポリウレタ主鎖は、ウレタ結合(—NH—CO—NH—)によって、繰り返し単位が結合している。ポリウレタ主鎖は、例えば、イソシアネート基とアミノ基との縮重合反応により得られる。ポリウレタン主鎖は、ウレタン結合(—NH—CO—O—)によって、繰り返し単位が結合している。ポリウレタン主鎖は、例えば、イソシアネート基と、水酸基(N-メチロール基を含む)との縮重合反応により得られる。ポリエステル主鎖は、エステル結合(—CO—O—)によって、繰り返し単位が結合している。ポリエステル主鎖は、例えば、カルボキシル基(酸ハライド基を含む)と水酸基(N-メチロール基を含む)との縮重合反応により得られる。ポリアミン主鎖は、イミノ結合(—NH—)によって、繰り返し単位が結合している。ポリアミン主鎖は、例えば、エチレンジアミン基の開環重合反応により得られる。ポリアミド主鎖は、アミド結合(—NH—CO—)によって、繰り返し単位が結合している。ポリアミド主鎖は、例えば、イソシアネート基とカルボキシル基(酸ハライド基を含む)との反応により得られる。メラミン樹脂主鎖は、例えば、トリアジン基(例、メラミン)とアルデヒド(例、ホルムアルデヒド

）との縮重合反応により得られる。なお、メラミン樹脂は、主鎖そのものが架橋又は重合構造を有する。

【0088】

アニオン性基は、連結基を介してバインダーの側鎖として、主鎖に結合していることが好ましい。

アニオン性基とバインダーの主鎖とを結合する連結基は、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。架橋又は重合構造は、二つ以上の主鎖を化学的に結合（好ましくは共有結合）する。架橋又は重合構造は、三つ以上の主鎖を共有結合することが好ましい。架橋又は重合構造は、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、架橋原子、リン原子、脂肪族残基、芳香族残基およびこれらの組み合わせから選ばれる二価以上の基からなることが好ましい。

【0089】

バインダーは、アニオン性基を有する繰り返し単位と、架橋又は重合構造を有する繰り返し単位とを有するコポリマーであることが好ましい。コポリマー中のアニオン性基を有する繰り返し単位の割合は、2～96mol％であることが好ましく、4～94mol％であることがさらに好ましく、6～92mol％であることが最も好ましい。繰り返し単位は、二以上のアニオン性基を有していてもよい。コポリマー中の架橋又は重合構造を有する繰り返し単位の割合は、4～98mol％であることが好ましく、6～96mol％であることがさらに好ましく、8～94mol％であることが最も好ましい。

【0090】

バインダーの繰り返し単位は、アニオン性基と架橋又は重合構造の双方を有していてもよい。バインダーには、その他の繰り返し単位（アニオン性基も架橋又は重合構造もない繰り返し単位）が含まれていてもよい。

その他の繰り返し単位としては、シラノール基、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位が好ましい。

【0091】

シラノール基を有する繰り返し単位では、シラノール基は、バインダーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連結基を介して主鎖に結合させる。シラノール基は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。シラノール基とバインダーの主鎖とを結合する連結基は、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。バインダーが、シラノール基を有する繰り返し単位を含む場合、その割合は、2～98mol％であることが好ましく、4～96mol％であることがさらに好ましく、6～94mol％であることが最も好ましい。

【0092】

アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位では、アミノ基または四級アンモニウム基は、バインダーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連結基を介して主鎖に結合させる。アミノ基または四級アンモニウム基は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基は、二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることが好ましく、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることがさらに好ましい。二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基の窒素原子に結合する基は、アルキル基であることが好ましく、炭素原子数が1～12のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数が1～6のアルキル基であることがさらに好ましい。四級アンモニウム基の対イオンは、ハライドイオンであることが好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基とバインダーの主鎖とを結合する連結基は、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。バインダーが、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位を含む場合、その割合は、0.1～32mol％であることが好ましく、0.5～30mol％であることがさらに好ましく、1～28mol％であることが最も好ましい。

【0093】

なお、シラノール基、及び、アミノ基、四級アンモニウム基は、アニオン性基を有する繰り返し単位あるいは架橋又は重合構造を有する繰り返し単位に含まれていても、同様の効果が得られる。

架橋又は重合しているバインダーは、高屈折率層形成用の塗布組成物を透明支持体上に塗布して、塗布と同時に塗布後に、架橋又は重合反応によって形成することが好ましい。

【0094】

無機微粒子は高屈折率層の屈折率を制御する効果と共に、硬化収縮を抑える機能がある。高屈折率層の中において、無機微粒子はなるべく微細に分散されていることが好ましく、重量平均径は1~200nmである。高屈折率層中の無機微粒子の重量平均径は、5~150nmであることが好ましく、10~100nmであることがさらに好ましく、10~80nmであることが最も好ましい。

無機微粒子を200nm以下に微細化することで透明性を損なわない高屈折率層を形成できる。

【0095】

高屈折率層における無機微粒子の含有量は、高屈折率層の質量に対し10~90質量%であることが好ましく、より好ましくは15~80質量%、特に好ましくは15~75質量%である。無機微粒子は高屈折率層内で二種類以上を併用してもよい。

高屈折率層の上に低屈折率層を有する場合、高屈折率層の屈折率は透明支持体の屈折率より高いことが好ましい。

高屈折率層に、芳香環を含む電離放射線硬化性化合物、フッ素以外のハロゲン化元素（例えば、Br、I、Cl等）を含む電離放射線硬化性化合物、S、N、P等の原子を含む電離放射線硬化性化合物などの架橋又は重合反応で得られるバインダーも好ましく用いることができる。

高屈折率層の上に低屈折率層を構築して、反射防止フィルムを作製するためには、高屈折率層の屈折率は1.5~2.40であることが好ましく、より好ましくは1.60~2.20、更に好ましくは、1.65~2.10、最も好ましくは1.80~2.00である。

【0096】

高屈折率層には、前記の成分（無機微粒子、重合開始剤、光増感剤など）以外に、樹脂、界面活性剤、帯電防止剤、カップリング剤、増粘剤、着色防止剤、着色剤（顔料、染料）、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、接着付与剤、重合禁止剤、酸化防止剤、表面改質剤、導電性の金属微粒子、などを添加することもできる。

また、高屈折率層は、後述する平均径50、2~10μmの粒子を含有させて防眩機能を付与した防眩層を兼ねることもできる。

高屈折率層の膜厚は用途により適切に設計することができる。高屈折率層を後述する光学干涉層として用いる場合、30~200nmが好ましく、より好ましくは50~170nm、特に好ましくは60~150nmである。高屈折率層がハードコート層を兼ねる場合、0、5~10μmが好ましく、より好ましくは1~7μm、特に好ましくは2~5μmである。

【0097】

高屈折率層の形成において、電離放射線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応は、酸素濃度が10体積%以下の雰囲気中で実施することが好ましい。

高屈折率層を酸素濃度が10体積%以下の雰囲気中で形成することにより、高屈折率層の物理強度、耐薬品性、耐候性、更に、高屈折率層と高屈折率層と隣接する層との接着性を改良することができる。

好ましくは酸素濃度が6体積%以下の雰囲気中で電離放射線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成することであり、更に好ましくは酸素濃度が4体積%以下、特に好ましくは酸素濃度が2体積%以下、最も好ましくは1体積%以下である。

【0098】

酸素濃度を10体積%以下にする手法としては、大気（酸素濃度約21体積%、酸素濃度約21体積%）を別の気体で置換することが好ましく、特に好ましくは窒素で置換（窒素パージ）することである。

高屈折率層の好ましい塩布溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンである。

塩布溶媒は、ケトン系溶媒以外の溶媒を含んでもよい、例えば、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル）、脂肪族炭化水素（例、ヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素）、芳香族炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、キシレン）、アミド（例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*n*-メチルピロリドン）、エーテル（例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン）、エーテルアルコール（例、1-メトキシ-2-プロパノール）が含まれる。

【0099】

塩布溶媒には、ケトン系溶媒の含有量が塩布組成物に含まれる全溶媒の10質量%以上であることが好ましい、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上である。

高屈折率層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい、また、JIS K5400に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

高屈折率層のヘイズは、防眩機能を付与する粒子を含有しない場合、低いほど好ましい、5%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3%以下、特に好ましくは1%以下である。

高屈折率層は、前記透明支持体上に直接、又は、他の層を介して構築することが好ましい。

【0100】

〔低屈折率層〕

本発明では低屈折率層は、含フッ素ビニルモノマーから導かれる繰返し単位および側鎖に（メタ）アクリロイル基を有する繰返し単位を必須の構成成分とする共重合体の硬化皮膜によって形成される。該共重合体由来の成分は皮膜固形分の70質量%以上を占めることが好ましく、80質量%以上を占めることがより好ましく、90質量%以上を占めることが特に好ましい。低屈折率化と皮膜硬度の両立、および相溶性の観点からは多官能（メタ）アクリレート等の硬化剤を添加する形態は好ましくない。

【0101】

低屈折率層の屈折率は、1.20~1.49であることが好ましく、1.20~1.45であることがより好ましく、1.20~1.44であることが特に好ましい。

低屈折率層の厚さは、50~400nmであることが好ましく、50~200nmであることがさらに好ましい。低屈折率層のヘイズは、3%以下であることが好ましく、2%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。具体的な低屈折率層の強度は、1kg荷重の鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

また、反射防止フィルムの防汚性能を改良するために、表面の水に対する接触角が90°以上であることが好ましい。更に好ましくは95°以上であり、特に好ましくは100°以上である。

【0102】

以下に本発明の低屈折率層に用いられる共重合体について説明する。

含フッ素ビニルモノマーとしてはフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニ

リデシフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等)、(メタ)アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類(例えばビスコート6F系(商品名、大阪有機化学製)やM-2020(商品名、ダイキン製)等)、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられるが、好ましくはパーフルオロオレフィン類であり、屈折率、溶解性、透明性、入手性等の観点から特に好ましくはヘキサフルオロプロピレンである。これらの含フッ素ビニルモノマーの組成比を上げれば屈折率を下げるができるが、皮膜強度は低下する。本発明では共重合体のフッ素含有率が20〜60質量%となるように含フッ素ビニルモノマーを導入することが好ましく、より好ましくは25〜55質量%の場合であり、特に好ましくは30〜50質量%の場合である。

【0103】

本発明の共重合体は調製に(メタ)アクリロイル基を有する繰返し単位を必須の構成成分として有する。共重合体への(メタ)アクリロイル基の導入法は特に限定されるものではないが、例えば、▲1▼水酸基、アミノ基等の求核基を有するポリマーを合成した後に、(メタ)アクリル酸クロリド、(メタ)アクリル酸無水物、(メタ)アクリル酸とメタンスルホン酸の混合酸無水物等を用いる方法、▲2▼上記求核基を有するポリマーに、硫酸等の触媒存在下、(メタ)アクリル酸を用いる方法、▲3▼上記求核基を有するポリマーにメタクリロイルオキシプロピルイソシアネート等のイソシアネート基と(メタ)アクリロイル基を併せ持つ化合物を用いる方法、▲4▼エポキシ基を有するポリマーを合成した後に(メタ)アクリル酸を用いる方法、▲5▼カルボキシル基を有するポリマーにグリシジルメタクリレート等のエポキシ基と(メタ)アクリロイル基を併せ持つ化合物を用いる方法、▲6▼3-クロロプロピオン酸エステル部位を有するビニルモノマーを重合させた後に脱塩化水素を行う方法などが挙げられる。これらの中で本発明では特に水酸基を含有するポリマーに対して▲1▼または▲2▼の手法によって(メタ)アクリロイル基を導入することが好ましい。

【0104】

これらの(メタ)アクリロイル基含有繰返し単位の組成比を高めれば皮膜強度は向上するが屈折率も高くなる。含フッ素ビニルモノマーから導かれる繰返し単位の種類によっても異なるが、一般に(メタ)アクリロイル基含有繰返し単位は5〜90質量%を占めることが好しく、30〜70質量%を占めることがより好しく、40〜60質量%を占めることが特に好ましい。

【0105】

本発明に有用な共重合体では上記含フッ素ビニルモノマーから導かれる繰返し単位および側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する繰返し単位以外に、基材への密着性、ポリマーのT_g(皮膜硬度に寄与する)、溶剤への溶解性、透明性、滑り性、防塵・防汚性等種々の観点から適宜他のビニルモノマーを共重合することもできる。これらのビニルモノマーは目的に応じて複数の種類を組み合わせてもよく、合計で共重合体中の0〜65mol%の範囲で導入されていることが好ましく、0〜40mol%の範囲であることがより好ましく、0〜30mol%の範囲であることが特に好ましい。

【0106】

併用可能なビニルモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類(エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等)、アクリル酸エステル類(アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル)、メタクリル酸エステル類(メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等)、スチレン誘導体(スチレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-メトキシスチレン等)、ビニルエーテル類(メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等)、不飽和カルボン酸類(アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等)、アクリル

アミド類(N、N-ジメチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等)、メタクリルアミド類(N、N-ジメチルメタクリルアミド)、アクリロニトリル等を挙げることができる。

【0107】

本発明に用いられる共重合体の好ましい形態として前記一般式(1)のものが挙げられる。一般式(1)中、Lは炭素数1~10の連結基を表し、より好ましくは炭素数1~6の連結基であり、特に好ましくは2~4の連結基であり、直接であっても分岐構造を有していてもよく、環構造を有していてもよく、O、N、Sから選ばれるヘテロ原子を有していても良い。

好ましい例としては、 $*(CH_2)_2-O-*$ 、 $*(CH_2)_2-NH-*$ 、 $*(CH_2)_4-O-*$ 、 $*(CH_2)_6-O-*$ 、 $*(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-*$ 、 $-CONH-(CH_2)_3-O-*$ 、 $*-CH_2-CH(OH)CH_2-O-*$ 、 $*-CH_2CH_2CONH(CH_2)_3-O-*$ (*はポリマー主鎖側の連結部位を表し、**は(メタ)アクリロイル基側の連結部位を表す。)等が挙げられる。mは0または1を表わす

【0108】

一般式(1)中、Xは水素原子またはメチル基を表す。硬化反応性の観点から、より好ましくは水素原子である。

【0109】

一般式(1)中、Aは任意のビニルモノマーから導かれる繰返し単位を表わし、ヘキサフルオロプロピレンと共重合可能な単量体の構成成分であれば特に制限はなく、基材への密着性、ポリマーのT_g(皮膚硬度に寄与する)、溶剤への溶解性、透明性、滑り性、防汚・防汚性種々の観点から適宜選択することができ、目的に応じて単一あるいは複数のビニルモノマーによって構成されていても良い。

【0110】

好ましい例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、アリルビニルエーテル等のビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジルメタアクリレート、アリル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリレート類、スチレン、p-ヒドロキシメチルスチレン等のスチレン誘導体、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸およびその誘導体等を挙げることができるが、より好ましくはビニルエーテル誘導体、ビニルエステル誘導体であり、特に好ましくはビニルエーテル誘導体である。

【0111】

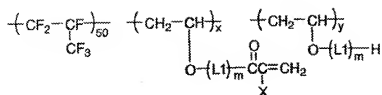
x、y、zはそれぞれの構成成分のモル％を表わし、 $3.0 \leq x \leq 6.0$ 、 $5 \leq y \leq 7.0$ 、 $0 \leq z \leq 5$ を満たす値を表す。好ましくは、 $3.5 \leq x \leq 5.5$ 、 $3.0 \leq y \leq 6.0$ 、 $0 \leq z \leq 2.0$ の場合であり、特に好ましくは $4.0 \leq x \leq 5.5$ 、 $4.0 \leq y \leq 5.5$ 、 $0 \leq z \leq 1.0$ の場合である。

【0112】

本発明に用いられる共重合体の特に好ましい形態として一般式(2)が挙げられる。一般式(2)においてX、x、yは一般式(1)と同じ意味を表わし、好ましい範囲も同じである。

nは $2 \leq n \leq 10$ の整数を表わし、 $2 \leq n \leq 6$ であることが好ましく、 $2 \leq n \leq 4$ であることが特に好ましい。

Bは任意のビニルモノマーから導かれる繰返し単位を表わし、単一組成であっても複数の組成によって構成されていても良い。例としては、前記一般式(1)におけるAの例として説明したものが当てはまる。

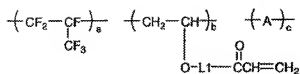





	x	y	m	L1	X
P-11	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ NH-*	H
P-12	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ OCNHCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-*	H
P-13	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ OCNHCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-*	CH ₃
P-14	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCNHCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-*	CH ₃
P-15	50	0	1	*-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-*	H
P-16	50	0	1	*-CH ₂ CH(OH)CHO-*	H
P-17	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ -CH(OH)CH ₂ O-*	H
P-18	50	0	1	*-CH ₂ OCH ₂ CH(OH)-CH ₂ O-*	CH ₃
P-19	50	0	1	*-CH ₂ OCH ₂ CH(OH)-O-*	CH ₃
P-20	40	10	1	*-CH ₂ CH ₂ CH ₂ O-*	CH ₃

* はポリマー主鎖側、** は (メタ) アクリロイル基側を表す

【0117】

【化18】



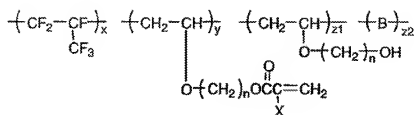
	a	b	c	L1	A
P-21	55	45	0	*-CH ₂ CH ₂ O-**	—
P-22	45	55	0	*-CH ₂ CH ₂ O-**	—
P-23	50	45	5	*-CH ₂ CH ₂ O-C(=O)-NH-CH ₂ CH ₂ CH ₂ O-**	-CH ₂ -CH- OCH ₂ CH ₂ OH
P-24	50	45	5	*-CH ₂ CH-CH ₂ O-** OH	-CH ₂ -CH- O-CH ₂ - 
P-25	50	45	5	*-CH ₂ CHO-** CH ₂ OH	-CH ₂ -CH- O-CH ₂ - 
P-26	50	40	10	*-CH ₂ CH ₂ O-**	-CH ₂ -CH- OCH ₂ CH ₃
P-27	50	40	10	*-CH ₂ CH ₂ O-**	-CH ₂ -CH- O- 
P-28	50	40	10	*-CH ₂ CH ₂ O-**	-CH-CH- COOH

* はポリマー主鎖側。

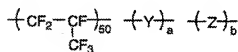
** は アクリロイル基側を表す

【0118】

【化19】



	x	y	z1	z2	n	X	B
P-29	50	40	5	5	2	H	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} $
P-30	50	35	5	10	2	H	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array} $
P-31	40	40	10	10	4	CH ₃	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $



	a	b	Y	Z
P-32	45	5	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} - \text{CH}- \\ \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OCC} = \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} - \text{CH}- \\ \\ \text{COOH} \end{array} $
P-33	40	10	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCC} = \text{CH}_2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} -\text{CH} - \text{CH}- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} = \text{C} \quad \text{O} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} $

{ 0 1 1 9 }

{ 化 2 0 }

ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールのような種々の有機溶剤の単独あるいは2種以上の混合物でも良い。水との混合溶媒としても良い。

【0123】

重合温度は生成するポリマーの分子量、開始剤の種類などに関連して設定する必要があるが0℃以下から100℃以上まで可能であるが、50～100℃の範囲で重合を行なうことが好ましい。

【0124】

反応圧力は、適宜設定可能であるが、通常は、1～100k g/cm^2 、特に、1～30k g/cm^2 程度が望ましい。反応時間は、5～30時間程度である。

【0125】

得られたポリマーの再沈殿溶媒としては、イソプロパノール、ヘキサン、メタノール等が好ましい。

【0126】

本発明の低屈折率層形成組成物は、通常、液の形態をとり前記共重合体を必須の構成成分とし、必要に応じて各種添加剤およびラジカル重合開始剤を適当な溶剤に溶解して作製される。この際固形分の濃度は、用途に応じて適宜選択されるが一般的には0.01～60質量％程度であり、好ましくは0.5～50質量％、特に好ましくは1％～20質量％程度である。

【0127】

前記したとおり、低屈折率層の皮膜硬度の観点からは硬化剤等の添加剤を添加することは必ずしも有利ではないが、高屈折率層との界面密着性等の観点から、多官能（メタ）アクリレート化合物、多官能エポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、アミノプラスト、多環系酸またはその無水物等の硬化剤、あるいはシリカ等の無機微粒子を少量添加することもできる。これらを添加する場合には低屈折率層皮膜の全固形分に対して0～30質量％の範囲であることが好ましく、0～20質量％の範囲であることがより好ましく、0～10質量％の範囲であることが特に好ましい。

【0128】

また、防汚性、耐水性、耐薬品性、滑り性等の特性を付与する目的で、公知のシリコン系あるいはフッ素系の形剤、滑り剤等を適宜添加することもできる。これらの添加剤を添加する場合には低屈折率層全固形分の0～20質量％の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは0～10質量％の範囲で添加される場合であり、特に好ましくは0～5質量％の場合である。

【0129】

ラジカル重合開始剤としては熱的作用によりラジカルを発生するもの、あるいは光的作用によりラジカルを発生するもののいずれの形態も可能である。

【0130】

熱的作用によりラジカル重合を開始する化合物としては、有機あるいは無機過酸化物、有機アゾ及びジアゾ化合物等を用いることができる。

具体的には、有機過酸化物として過酸化ベンゾイル、過酸化ハロゲンベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過酸化ジブチル、クメンヒドロペルオキシド、ブチルヒドロペルオキシド、無機過酸化物として、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等、アゾ化合物として2-アゾビス（イソブチロニトリル）、2-アゾビス（アロキオニトリル）、2-アゾビス（シクロヘキサジニトリル）等、ジアゾ化合物としてジアゾアミンベンゼン、p-ニトロベンゼンジアゾニウム等を挙げることができる。

【0131】

光的作用によりラジカル重合を開始する化合物を使用する場合は、活性エネルギー線の照射によって皮膜の硬化が行われる。

このような光ラジカル重合開始剤の例としては、アセトフェノン類、ベンザイン類、ベン

ゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物質、2, 3-ジアルキルジシオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類がある。アセトフェノン類の例には、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノンおよび2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルフォリノフェニル) -プロパノンが含まれる。ベンズイン類の例には、ベンズインベンゼンスルホン酸エステル、ベンゾイントルエンスルホン酸エステル、ベンゾインメチルエーテル、ベンズインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノンおよびp-クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが含まれる。これらの光ラジカル重合開始剤と併用して増感色素も好ましく用いることができる。

【0132】

熱または光の作用によってラジカル重合を開始する化合物の添加量としては、炭素-炭素二重結合の重合を開始できる量であれば良いが、一般的には低屈折率層形成組成物中の全固形分に対して0. 1〜1質量%が好ましく、より好ましくは0. 5〜1. 0質量%であり、特に好ましくは2〜5質量%の場合である。

【0133】

低屈折率層塗布液組成物に含まれる溶剤としては、含フッ素共重合体を含む組成物が沈殿を生じることなく、均一に溶解または分散されるものであれば特に制限はなく2種類以上の溶剤を併用することもできる。好ましい例としては、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、水などを挙げることができる。

【0134】

低屈折率層は、含フッ素化合物以外に充填剤（例えば、無機微粒子や有機微粒子等）、シランカップリング剤、滑り剤（ジメチルシリコーンなどのシリコーン化合物等）、界面活性剤等を含有することができる。特に、無機微粒子、シランカップリング剤、滑り剤を含有することが好ましい。

【0135】

無機微粒子としては、二酸化珪素（シリカ）、含フッ素粒子（フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム）などが好ましい。特に好ましいのは二酸化珪素（シリカ）である。無機微粒子の一次粒子の重量平均径は、1〜150nmであることが好ましく、1〜100nmであることがさらに好ましく、1〜80nmであることが最も好ましい。最外層において無機微粒子は、より微細に分散されていることが好ましい。無機微粒子の形状は半球状、球形状、立方体状、紡錘形状、短繊維状、リング状、あるいは不定形状であることが好ましい。

【0136】

シランカップリング剤としては、前記一般式Aで表される化合物、及び、又は、その誘導体化合物を用いることができる。好ましいのは、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アルキル基、アルコキシシリル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基を含有するシランカップリング剤であり、特に好ましいのはエポキシ基、重合性のアシルオキシ基（イマタ）アクリロイル）、重合性のアシルアミノ基（アクリルアミノ、メタクリルアミノ）を含有するシランカップリング剤である。

【0137】

一般式Aで表される化合物で特に好ましいのは、架橋又は重合性官能基として（メタ）アクリロイル基を有する化合物であり、例えば、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシ

ラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。
滑り剤としては、ジメチルシリコーン、及びポリシロキサンセグメントが導入された含フッ素化合物が好ましい。

【0138】

低屈折率層は、含フッ素化合物、その他所望により含有される任意成分を溶解あるいは分散させた塗布組成物を塗布と同時、または塗布後に光照射、電子線ビーム照射や加熱することによる架橋反応、又は、重合反応により形成することが好ましい。

特に、低屈折率層は電離放射線硬化性の化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成される場合、架橋反応、又は、重合反応は酸素濃度が10体積%以下の雰囲気中で実施することが好ましい。酸素濃度が10体積%以下の雰囲気中で形成することにより、物理強度、耐薬品性に優れた最外層を得ることができる。

好ましくは酸素濃度が6体積%以下であり、更に好ましくは酸素濃度が4体積%以下、特に好ましくは酸素濃度が2体積%以下、最も好ましくは1体積%以下である。

【0139】

酸素濃度を10体積%以下にする手法としては、大気（酸素濃度約21体積%、酸素濃度約21体積%）を別の気体で置換することが好ましく、特に好ましくは窒素で置換（窒素パージ）することである。

【0140】

〔ハードコート層〕

ハードコート層は、反射防止フィルムに物理強度を付与するために、透明支持体の表面に設ける。特に、透明支持体と前記高屈折率層の間に設けることが好ましい。

ハードコート層は、電離放射線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成されることが好ましい。例えば、電離放射線硬化性の多官能モノマー或多官能オリゴマーを含む塗布組成物を透明支持体上に塗布し、多官能モノマー或多官能オリゴマーを架橋反応、又は、重合反応させることにより形成することができる。

電離放射線硬化性の多官能モノマー或多官能オリゴマーの官能基としては、光、電子線、放射線重合性のものが好ましく、中でも光重合性官能基が好ましい。

光重合性官能基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の不飽和の重合性官能基等が挙げられ、中でも、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

【0141】

光重合性官能基を有する光重合性多官能モノマーの具体例としては、高屈折率層で例示したものが挙げられ、光重合開始剤、光増感剤を用いて重合することが好ましい。光重合反応は、ハードコート層の塗布および乾燥後、紫外線照射により行うことが好ましい。

ハードコート層は、一次粒子の平均粒径が200nm以下の無機微粒子を含有することが好ましい。ここでいう平均粒径は重量平均径である。一次粒子の平均粒径を200nm以下にすることで透明性を損なわないハードコート層を形成できる。

無機微粒子はハードコート層の硬度を高くすると共に、塗布層の硬化収縮を抑える機能がある。また、ハードコート層の屈折率を制御する目的にも添加される。

無機微粒子としては、高屈折率層で例示した無機微粒子に加え、二酸化珪素、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化錫、ITO、酸化亜鉛などの微粒子が挙げられる。好ましくは、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化錫、ITO、酸化亜鉛である。

【0142】

無機微粒子の一次粒子の好ましい平均粒径は5〜200nm、より好ましくは10〜150nmであり、さらに好ましくは20〜100nm、特に好ましくは20〜50nmである。

ハードコート層の中において、無機微粒子はなるべく微細に分散されていることが好ましい。

ハードコート層の中における無機微粒子の粒子サイズは、好ましくは平均粒径で5〜30

0 nm、より好ましくは10～200 nmであり、さらに好ましくは20～150 nm、特に好ましくは20～80 nmである。

【0143】

ハードコート層における無機微粒子の含有量は、ハードコート層の全質量に対し10～90質量%であることが好ましく、より好ましくは15～80質量%、特に好ましくは15～75質量%である。

前述したように、高屈折率層はハードコート層を兼ねることができる。高屈折率層がハードコート層を兼ねる場合、高屈折率層に記載した手法を用いて高い屈折率を有する無機微粒子を微細に分散してハードコート層に含有させて形成することが好ましい。

【0144】

ハードコート層は、さらに後述する平均粒径0.2～10 μm の粒子を含有させて防眩機能を付与した防眩層を兼ねることもできる。

ハードコート層の膜厚は用途により適切に設計することができる、ハードコート層の膜厚は、0.2～10 μm であることが好ましく、より好ましくは0.5～7 μm 、特に好ましくは0.7～5 μm である。

【0145】

ハードコート層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

また、JIS K5400に従うテーパ試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

ハードコート層の形成において、電離放射線硬化性の化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成される場合、架橋反応、又は、重合反応は酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で行うことが好ましい。酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で行うことにより、物性強度や耐薬品性に優れたハードコート層を形成することができる。

好ましくは酸素濃度が6体積%以下の雰囲気で行う電離放射線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成することであり、更に好ましくは酸素濃度が4体積%以下、特に好ましくは酸素濃度が2体積%以下、最も好ましくは1体積%以下である。

【0146】

酸素濃度を10体積%以下にする手法としては、大気(酸素濃度約21体積%、酸素濃度約21体積%)を別の気体で置換することが好ましく、特に好ましくは窒素で置換(窒素パージ)することである。

ハードコート層は、透明支持体の表面に、ハードコート層形成用の塗布組成物を塗布することで構築することが好ましい。

【0147】

塗布溶媒としては、高屈折率層で例示したケトン系溶媒であることが好ましい。ケトン系溶媒を用いることで、透明支持体(特に、トリアセチルセルロース支持体)の表面とハードコート層との接着性がさらに改良する。

特に好ましい塗布溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンである。

塗布溶媒は、高屈折率層で例示したケトン系溶媒以外の溶媒を含んでいてもよい。

塗布溶媒には、ケトン系溶媒の含有量が塗布組成物に含まれる全溶媒の10質量%以上であることが好ましい。好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上である。

【0148】

〔反射防止フィルムの表面凹凸〕

本発明に用いる反射防止フィルムは、高屈折率層を有する側の表面に凹凸を形成し、防眩性を付与することもできる。

防眩性は表面の平均表面粗さ(Ra)と相関している。表面の凹凸は100 cm^2 の面積の中からランダムに1 mm^2 を取り出し、取り出した表面の1 mm^2 の面積当たりに対し

、平均表面粗さ(Ra)が0.01~0.4 μ mであることが好ましく、より好ましくは0.03~0.3 μ m、さらに好ましくは0.05~0.25 μ m、特に好ましくは0.07~0.2 μ mである。

平均表面粗さ(Ra)に関しては、テクノコンパクトシリーズ▲6▼(表面粗さの測定・評価法、著者：奈良次郎、発行所：(株)総合技術センター)に記載されている。

【0149】

本発明に用いる反射防止フィルムの表面の凹と凸の形状は、原子間力顕微鏡(AFM)により評価することが出来る。

表面の凹凸の形成法としては公知の手法が用いられる。本発明では、フィルムの表面に高い圧力で凹凸の形状を有する版を押し当てる(例えば、エンボス加工)ことにより形成する手法、また、反射防止フィルム上のいずれかの層に粒子を含有させて防眩層とし、反射防止フィルムの表面に凹凸を形成する手法が好ましい。

エンボス加工により表面に凹凸を形成する方法では、公知の手法が適用できるが、特開2000-329905号に記載されている手法により凹凸を形成することが特に好ましい。

【0150】

反射防止フィルムのいずれかの層に粒子を含有させて防眩層を形成する場合、防眩層に用いる粒子としては、平均粒径が0.2~10 μ mの粒子が好ましい。ここでいう平均粒径は、二次粒子(粒子が凝集していない場合は一次粒子)の重量平均径である。

粒子としては、無機粒子と有機粒子が挙げられる。無機粒子の具体例としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化錫、ITO、酸化亜鉛、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウムなどの粒子が挙げられる。二酸化珪素、酸化アルミニウムが好ましい。

【0151】

有機粒子としては樹脂粒子が好ましい。樹脂粒子の具体例としては、シリコン樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアタミン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ亜ビニリデン樹脂から作製される粒子などが挙げられる。好ましくは、メラミン樹脂、ベンゾグアタミン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂から作製される粒子であり、特に好ましくはポリメチルメタクリレート樹脂、ベンゾグアタミン樹脂、ポリスチレン樹脂から作製される粒子である。

【0152】

凹凸を形成するために防眩層に用いる粒子としては、樹脂粒子であるほうが好ましい。粒子の平均粒径は、好ましくは0.5~7.0 μ m、更に好ましくは1.0~5.0 μ m、特に好ましくは1.5~4.0 μ mである。

粒子の屈折率は1.35~1.80であることが好ましく、より好ましくは1.40~1.75、さらに好ましくは1.45~1.75である。

粒子の粒径分布は狭いほど好ましい。粒子の粒径分布を示すS値は下記式で表され、2以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.0以下、特に好ましくは0.7以下である。

【0153】

$$S = \{D(0.9) - D(0.1)\} / D(0.5)$$

D(0.1)：体積換算粒径の積算値の10%相当粒径

D(0.5)：体積換算粒径の積算値の50%相当粒径

D(0.9)：体積換算粒径の積算値の90%相当粒径

また、粒子の屈折率は特に限定されないが、防眩層の屈折率とほぼ同じである(屈折率差で0.01以内)か、0.02以上異なっていることが好ましい。

【0154】

粒子の屈折率と、防眩層の屈折率をほぼ同じにすることで、反射防止フィルムを画像表示面に装着したときのコントラストが改良される。

粒子の屈折率と防眩層の屈折率の間に屈折率の差を付けることで、反射防止フィルムを液

晶表示面に装着したときの視認性（ガラスキ故障、視野角特性など）が改良される。

粒子の屈折率と防眩層の屈折率の間に屈折率の差を付ける場合、0.03～0.5であることが好ましく、より好ましくは0.03～0.4、特に好ましくは0.05～0.3である。

防眩性を付与する粒子は、反射防止フィルム上に構築されたいずれかの層に含有させることができ、好ましくはハードコート層、低屈折率層、高屈折率層であり、特に好ましくはハードコート層、高屈折率層である。複数の層に添加してもよい。

【0155】

〔反射防止フィルムのその他の層〕

より優れた反射防止性能を有する反射防止フィルムを作製するために、高屈折率層の屈折率と透明支持体の屈折率の間の屈折率を有する中屈折率層を設けることが好ましい。中屈折率層は、本発明の高屈折率層において記載したのと同様に作製することが好ましく、屈折率の調整には皮膜中の無機粒子の含有率を制御することで可能である。

反射防止フィルムには、以上に述べた以外の層を設けてもよい。例えば、接着層、シールド層、濡り層や帯電防止層を設けてもよい。シールド層は電磁波や赤外線を遮蔽するため設けられる。

【0156】

また、反射防止フィルムを液晶表示装置に適用する場合、視野角特性を改良する目的で、平均粒径が0.1～10 μ mの粒子を添加したアンダーコート層を新たに構築することができる。ここでいう平均粒径は、二次粒子（粒子が凝集していない場合は一次粒子）の重量平均径である。粒子の平均粒径は、好ましくは0.2～5.0 μ m、更に好ましくは0.3～4.0 μ m、特に好ましくは0.5～3.5 μ mである。

【0157】

粒子の屈折率は1.35～1.80であることが好ましく、より好ましくは1.40～1.75、さらに好ましくは1.45～1.75である。

粒子の粒径分布は狭いほど好ましい。粒子の粒径分布を示すS値は前記式で表され、1.5以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.0以下、特に好ましくは0.7以下である。

【0158】

また、粒子の屈折率とアンダーコート層の屈折率との屈折率の差が0.02以上であることが好ましい。より好ましくは、屈折率の差が0.03～0.5、さらに好ましくは屈折率の差が0.05～0.4、特に好ましくは屈折率の差が0.07～0.3である。

アンダーコート層に添加する粒子としては、防眩層に記載した無機粒子と有機粒子が挙げられる。

アンダーコート層は、ハードコート層と透明支持体の間に構築することが好ましい。また、ハードコート層を兼ねることもできる。

アンダーコート層に平均粒径が0.1～10 μ mの粒子を添加する場合、アンダーコート層のヘイズは、3～60%であることが好ましい。より好ましくは、5～50%であり、さらに好ましくは7～45%、特に好ましくは10～40%である。

【0159】

〔反射防止フィルムの形成法等〕

本発明において反射防止フィルムを構成する各層は、塗布法により作製したものが好ましい。塗布で形成する場合、各層はディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法やエクストルージョンコート法（米国特許2,681,294号明細書記載）により作製することができる。2層以上を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2,761,791号、同2,941,898号、同3,508,947号、同3,526,528号の各明細書および原嶋勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店（1973）に記載がある。ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法が好ましい。

また、反射防止フィルムの各層には、前述した微粒子、重合開始剤、光増感剤の他に、樹脂、分散剤、界面活性剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、増粘剤、着色防止剤、着色剤（顔料、染料）、消泡剤、レバリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、接着付与剤、重合防止剤、酸化防止剤、表面改質剤、なども添加することができる。

【0160】

〔反射防止フィルム〕

本発明において反射防止フィルムは、物理強度（耐摩傷性など）を改良するために、高屈折率層を有する側の表面の動摩擦係数は0.25以下であることが好ましい。ここで記載した動摩擦係数は、直径5mmのステンレス鋼球に0.98Nの荷重をかけ、速度60cm/sで高屈折率層を有する側の表面を移動させたときの、高屈折率層を有する側の表面と直径5mmのステンレス鋼球の間の動摩擦係数をいう。好ましくは0.17以下であり、特に好ましくは0.15以下である。

また、反射防止フィルムは、防汚性能を改良するために、高屈折率層を有する側の表面の水に対する接触角が90°以上であることが好ましい。更に好ましくは95°以上であり、特に好ましくは100°以上である。

反射防止フィルムが防眩機能を持たない場合、ヘイズは低いほど好ましい。

反射防止フィルムが防眩機能を有する場合、ヘイズは、0.5～5.0%であることが好ましく、1～4.0%であることがさらに好ましく、1～3.0%であることが最も好ましい。

【0161】

〔反射防止フィルムの構成〕

本発明の反射防止フィルムの構成例を図面を引用しながら説明する。

図1は、優れた反射防止性能を有する反射防止フィルムの層構成を模式的に示す断面図である。

図1(a)に示す態様は、透明支持体1、ハードコート層2、高屈折率層3、低屈折率層（最外層）4の順序の層構成を有する、透明支持体1と高屈折率層3と低屈折率層4は以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率>透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率

【0162】

図1(a)のような層構成では、特開昭59-50401号公報に記載されているように、高屈折率層が下記数式(I)、低屈折率層が下記数式(II)をそれぞれ満足することがさらに優れた反射防止性能を有する反射防止フィルムを製作できる点で好ましい。

【0163】

数式(I)

$$(m\lambda/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m\lambda/4) \times 1.3$$

数式(I)中、mは正の整数（一般に1、2または3）であり、 n_1 は高屈折率層の屈折率であり、そして、 d_1 は高屈折率層の層厚（nm）である。 λ は可視光線の波長（nm）であり、380～680nmの範囲の値である。

【0164】

数式(II)

$$(n\lambda/4) \times 0.7 < n_2 d_2 < (n\lambda/4) \times 1.3$$

数式(II)中、nは正の奇数（一般に1）であり、 n_2 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_2 は低屈折率層の層厚（nm）である。 λ は可視光線の波長（nm）であり、380～680nmの範囲の値である。

なお、上記数式(I)および数式(II)を満たすとは、上記各波長の範囲において数式(I)を満たすm（正の整数、一般に1、2または3である）及び、数式(II)を満たすn（正の奇数、一般に1である）が存在することを意味している。以下、数式(II)～(VII)についても同様である。

【0165】

図1(b)に示す態様は、透明支持体1、ハードコート層2、中屈折率層3、高屈折率層3、低屈折率層（最外層）4の順序の層構成を有する。透明支持体1、中屈折率層3、高

屈折率層3および低屈折率層4は、以下の関係満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率>中屈折率層の屈折率>透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率
 図1(b)のような層構成では、特開第59-50401号公報に記載されているように、中屈折率層が下記数式(III)、高屈折率層が下記数式(IV)、低屈折率層が下記数式(V)をそれぞれ満足することがより優れた反射防止性能を有する反射防止フィルムを作製できる点で好ましい。

【0166】

数式(III)

$$(h\lambda/4) \times 0.7 < n_3 d_3 < (h\lambda/4) \times 1.3$$

数式(III)中、hは正の整数(一般に1、2または3)であり、 n_3 は中屈折率層の屈折率であり、そして、 d_3 は中屈折率層の層厚(nm)である。 λ は可視光線の波長(nm)であり、380~680nmの範囲の値である。

数式(IV)

$$(i\lambda/4) \times 0.7 < n_4 d_4 < (i\lambda/4) \times 1.3$$

数式(IV)中、iは正の整数(一般に1、2または3)であり、 n_4 は高屈折率層の屈折率であり、そして、 d_4 は高屈折率層の層厚(nm)である。 λ は可視光線の波長(nm)であり、380~680nmの範囲の値である。

【0167】

数式(V)

$$(j\lambda/4) \times 0.7 < n_5 d_5 < (j\lambda/4) \times 1.3$$

数式(V)中、jは正の奇数(一般に1)であり、 n_5 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_5 は低屈折率層の層厚(nm)である。 λ は可視光線の波長(nm)であり、380~680nmの範囲の値である。

【0168】

図1(b)のような層構成では、中屈折率層が下記数式(VI)、高屈折率層が下記数式(VII)、低屈折率層が下記数式(VIII)をそれぞれ満足することが、特に好ましい。

ここで、 λ は500nm、hは1、iは2、jは1である。

数式(VI)

$$(h\lambda/4) \times 0.80 < n_3 d_3 < (h\lambda/4) \times 1.00$$

数式(VII)

$$(i\lambda/4) \times 0.75 < n_4 d_4 < (i\lambda/4) \times 0.95$$

数式(VIII)

$$(j\lambda/4) \times 0.95 < n_5 d_5 < (j\lambda/4) \times 1.05$$

【0169】

なお、ここで記載した高屈折率、中屈折率、低屈折率とは層相互の相対的な屈折率の高低をいう。また、図1(a)~(b)では、高屈折率層を光干渉層として用いており、極めて優れた反射防止性能を有する反射防止フィルムを作製できる。

ハードコート層、中屈折率層、高屈折率層に、平均粒径が0.2~1.0 μ mの粒子を含有させて、防眩機能を有する反射防止フィルムを作製することも好ましい。

【0170】

図2(a)に示す態様は、透明支持体1、防眩層(高屈折率層)6、そして低屈折率層(最外層)4の順序の層構成を有する。防眩層に含まれる粒子7は、平均粒径が0.2~1.0 μ mの粒子である。

図2(b)に示す態様は、透明支持体1、ハードコート層2、防眩層(高屈折率層)6、そして低屈折率層(最外層)4の順序の層構成を有する。防眩層6に含まれる粒子7は、平均粒径が0.2~1.0 μ mの粒子である。

【0171】

図2(a)~(b)に示す態様では透明支持体1、防眩層(高屈折率層)6、低屈折率層4は、以下の関係満足する屈折率を有する。

防眩層の屈折率>透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率

【0172】

図2(a)～(b)のような層構成では、低屈折率層4が下記数式(1X)を満足することが優れた反射防止フィルムを製作できる点で好ましい。

数式(1X)

$$(k\lambda/4) \times 0.7 < n_g d_g < (k\lambda/4) \times 1.3$$

数式(1X)中、kは正の奇数(一般に1)であり、 n_g は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_g は低屈折率層の層厚(nm)である。また、 λ は可視光線の波長(nm)であり、380～680nmの範囲の値である。

なお、上記数式(1X)を満たすとは、上記波長の範囲において数式(1X)を満たすk(正の奇数、一般に1)が存在することを意味している。

なお、図2(a)～(b)では、高屈折率層にハードコート性を付与する場合に好ましく用いられ、極めて物理強度(耐擦傷性など)に優れた反射防止フィルムを製作できる。

【0173】

〔偏光板用保護フィルム〕

本発明の反射防止フィルムを偏光膜の保護フィルム(偏光板用保護フィルム)として用いる場合、高屈折率層を有する側とは反対側の透明支持体の表面、すなわち偏光膜と貼り合わせる側の表面の水に対する接触角が40°以下であることが好ましい。さらに好ましくは30°以下であり、特に好ましくは25°以下である。接触角を40°以下にすることで、ポリビニルアルコールを主成分とする偏光膜との接着性を改良するのに有効である。

【0174】

透明支持体としては、トリアセチルセルロースフィルムを用いることが特に好ましい。本発明における偏光板用保護フィルムを製作する手法としては、下記2つの手法が挙げられる。

(1) 酸化処理した透明支持体の一方の面に上記の各層(例、高屈折率層、ハードコート層、最外層など)を塗設する手法、

(2) 透明支持体の一方の面に上記の各層(例、高屈折率層、ハードコート層、低屈折率層、最外層など)を塗設した後、偏光膜と貼り合わせる側を酸化処理する手法。

【0175】

(1)において、透明支持体の一方の面のみが酸化処理されている場合、各層は酸化処理されない側に塗設する。透明支持体の両方の面が酸化処理されている場合、各層を塗設する側の酸化処理した透明支持体の表面をコロナ放電処理、グロー放電処理、火焔処理などの手法により表面処理し、その後、各層を塗設することが好ましい。

(2)において、反射防止フィルム全体を酸化液に浸せきすることが好ましい。この場合、反射防止フィルムは各層を有する側の表面を保護フィルムで保護して酸化液に浸せきし、偏光膜と貼り合わせる側の透明支持体の表面を酸化処理することでもできる。

さらにまた、反射防止フィルムの偏光膜と貼り合わせる側の透明支持体の表面に酸化処理液を塗布して、偏光膜と貼り合わせる側を酸化処理することでもできる。

(2)の手法が、偏光板用保護フィルムを安価に製造できる点で好ましい。

【0176】

偏光板用保護フィルムは、光学性能(反射防止性能、防眩性能など)、物理性能(耐擦傷性能など)、耐薬品性、防汚性能(耐汚染性など)、耐候性(耐湿熱性、耐光性)において、本発明の反射防止フィルムで記載した性能を満足することが好ましい。

従って、高屈折率層を有する側の表面の動摩擦係数は0.25以下であることが好ましい。好ましくは0.17以下であり、特に好ましくは0.15以下である。

また、高屈折率層を有する側の表面の水に対する接触角は90°以上であることが好ましい。更に好ましくは95°以上であり、特に好ましくは100°以上である。

【0177】

〔酸化処理〕

酸化処理は、公知の手法、例えば、アルカリ液の中に透明支持体、又は、反射防止フィルムを適切な時間浸漬して実施するのが好ましい。

アルカリ液は、水酸化ナトリウム水溶液であることが好ましい。好ましい濃度は0、5〜3規定であり、特に好ましくは1〜2規定である。好ましいアルカリ液の濃度は30〜70%、特に好ましくは40〜60%である。

アルカリ液に浸漬した後は、フィルムの中にアルカリ成分が残留しないように、水で十分に水洗したり、希薄な酸に浸漬してアルカリ成分を中和することが好ましい。

【0178】

酸化処理することにより、透明支持体の表面が親水化される。偏光板用保護フィルムは、透明支持体の親水化された表面を偏光膜と接合させて使用する。

親水化された表面は、ポリビニルアルコールを主成分とする偏光膜との接着性を改良するのに有効である。

酸化処理は、高屈折率層を有する側とは反対側の透明支持体の表面の水に対する接触角が40°以下になるように実施することが好ましい。更に好ましくは30°以下、特に好ましくは25°以下である。

【0179】

〔偏光板〕

本発明の好ましい偏光板は、偏光膜の保護フィルム（偏光板用保護フィルム）の少なくとも一方に、本発明の反射防止フィルムを有する。偏光板用保護フィルムは、上記のように、高屈折率層を有する側とは反対側の透明支持体の表面、すなわち偏光膜と貼り合わせる側の表面の水に対する接触角が40°以下であることが好ましい。

本発明の反射防止フィルムを偏光板用保護フィルムとして用いることにより、反射防止機能を有する偏光板が作製でき、大幅なコスト削減、表示装置の薄手化が可能となる。

また、本発明の反射防止フィルムを偏光板用保護フィルムの一の方に、後述する光学異方性のある光学補償フィルムを偏光膜の保護フィルムのもう一方に用いた偏光板を作製することにより、さらに、液晶表示装置の明度のコントラストを改良し、上下左右の視野角が非常に広げることができる偏光板を作製できる。

【0180】

〔光学補償フィルム〕

光学補償フィルム（位相差フィルム）は、液晶表示画面の視野角特性を改良することができる。

光学補償フィルムとしては、公知のものを用いることができるが、視野角を広げるという点では、特開2001-100042号に記載されているディスコティック構造単位を有する化合物からなる光学異方性を有する層を有し、該ディスコティック化合物と支持体とのなす角度が透明支持体からの距離に伴って変化していることを特徴とする光学補償フィルムが好ましい。

該角度は光学異方性層の支持体面側からの距離の増加とともに増加していることが好ましい。

光学補償フィルムを偏光膜の保護フィルムとして用いる場合、偏光膜と貼り合わせる側の表面が酸化処理されていることが好ましく、前記の酸化処理に従って実施することが好ましい。

また、光学異方性層が更にセルロースエステルを含んでいる態様、光学異方性層と透明支持体との間に配向層が形成されている態様、該光学異方性層を有する光学補償フィルムの透明支持体が、光学的に真の一軸性を有し、且つ該透明支持体面の法線方向に光軸を有し、更に下記の条件を満足する態様も好ましい。

$$20 \leq \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \cdot d \leq 400$$

上記の条件式において、 n_x は、フィルム面内の遅相軸方向（屈折率が最大となる方向）の屈折率、 n_y は、フィルム面内の遅相軸方向（屈折率が最小となる方向）の屈折率、 n_z は、フィルムの厚み方向の屈折率であり、また d は光学補償層の厚みを表す。

【0181】

〔画像表示装置〕

反射防止フィルムは、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような画像表示装置に適用することができる。反射防止フィルムは、反射防止フィルムの透明支持体を画像表示装置の画像表示面に接着する。

図3及び図4は本発明の反射防止フィルムを画像表示装置に適用する様々な態様を模式的に示す概略断面図である。

【0182】

図3（a）は、反射防止フィルムを画像表示装置、特に、PDP、ELD、CRTに適用する好ましい態様である。反射防止フィルムは、透明支持体（1）を粘着剤層（8）を介して画像表示装置の画像表示面に接着している。

【0183】

図3（b）と図4（c）及び（d）は、反射防止フィルムをLCDに適用する好ましい態様である。図3（b）では、反射防止フィルムの透明支持体（1）が粘着剤層（8）を介して偏光膜の保護フィルム（9）に接着しており、もう一方の偏光膜の保護フィルム（10）が粘着剤層（8）を介して液晶表示装置の液晶表示面に接着している。

【0184】

図4（c）では、反射防止フィルム（偏光板用保護フィルム）の透明支持体（1）が粘着剤層（8）を介して偏光膜（11）に接着しており、偏光膜の保護フィルム（10）が粘着剤層（8）を介して液晶表示装置の液晶表示面に接着している。図4（d）では、本発明の反射防止フィルム（偏光板用保護フィルム）は透明支持体（1）が直接偏光膜（11）に接着しており、偏光膜の保護フィルム（10）が粘着剤層（8）を介して液晶表示装置の液晶表示面に接着している。粘着剤層（8）には、粒子、染料などの添加剤を添加してもよい。

【0185】

本発明に用いる反射防止フィルム、及び、偏光板は、ツイステッドネマチック（TN）、スーパーツイステッドネマチック（STN）、パーティカルアライメント（VA）、インプレインスイッチング（IPS）、オフティカリーコンペンセイトドベンデル（OCB）等のモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。

また、透過型または半透過型の液晶表示装置に用いる場合には、市販の輝度向上フィルム（偏光選択層を有する偏光分離フィルム、例えば住友3M（株）製のD-BEFなど）と併せて用いることにより、さらに視認性の高い表示装置を得ることができる。

また、入射光板と組み合わせることによって、反射型液晶品の偏光板や、有機ELディスプレイ用表面保護板として表面および内部からの反射光を低減するのに用いることができる。

【0186】

〔実施例〕

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれによっていさかも限定して解釈されるものではない。

〔実施例1〕

（ハードコート層用塗布液の調製）

ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）315、0gに、シリカ微粒子のメチルエチルケトン分散液（MEK-ST、固形分濃度30質量%、日産化学（株）製）450、0g、メチルエチルケトン15、0g、シクロヘキサノン220、0g及び光重合開始剤（イルガキュア907、日本チバガイギー（株）製）16、0gを添加して攪拌した。孔径0、4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層用の塗布液を調製した。

【0187】

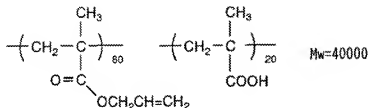
（二酸化チタン微粒子分散液Aの調製）

二酸化チタン微粒子としては、コバルトを含有し、かつ水酸化アルミニウムと水酸化ジルコニウムを用いて表面処理を施した二酸化チタン微粒子(MPT-129、石原産業(株)製)を使用した。

この粒子257.1gに、下記分散剤38.6g、およびシクロヘキサノン704.3gを添加してダイノミルにより分散し、重量平均径70nmの二酸化チタン分散液を調製した。

【0188】

【化21】



【0189】

(中屈折率層用塗布液Aの調製)

上記の二酸化チタン分散液88.9gに、ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA)58.4g、光重合開始剤(イルガキュア907)3.1g、光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)1.1g、メチルエチルケトン482.4gおよびシクロヘキサノン1869.8gを添加して攪拌した。十分に攪拌ののち、孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して中屈折率層用塗布液Aを調製した。

【0190】

(高屈折率層用塗布液Aの調製)

上記の二酸化チタン分散液A586.8gに、ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)47.9g、光重合開始剤(イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製)4.0g、光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)1.3g、メチルエチルケトン455.8g、およびシクロヘキサノン1427.8gを添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

【0191】

(シラン化合物の調整)

攪拌機と還流冷却器を備えた反応器に3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103、信越化学工業(株)製)161質量部、シュウ酸123質量部、エタノール415質量部を加えて混合したのち、70℃で4時間反応させ、室温まで冷却し、硬化性組成物として透明なシラン化合物を得た。重量平均分子量は1600であり、オリゴマー成分以上の成分のうち、分子量が1000〜2000の成分は10%であった。また、ガスクロマトグラフィー分析から、原料のアクリロキシプロピルトリメトキシシランは全く残存していなかった。

【0192】

(低屈折率層用塗布液Aの調製)

本発明に係る共重合体(P-1)をメチルイソブチルケトンに30質量%の濃度になるように溶解し、光ラジカル発生剤イルガキュア907(商品名)を固形分に対して5質量%添加し、低屈折率層用塗布液Aを調製した。

【0193】

(反射防止101フィルムの作製)

膜厚80μmのトリアセチルセルロースフィルム(TD-80UF、富士写真フィルム(株)製)上に、ハードコート層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素バージシしながら1

6.0 W/cmの空冷メタルハイドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度4.0 mW/cm²、照射量3.00 mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ3.5 μmのハードコート層を形成した。

ハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液Aをグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素バージしながら2.40 W/cmの空冷メタルハイドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度5.0 mW/cm²、照射量6.00 mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層（屈折率1.65、膜厚67 nm）を形成した。

【0194】

中屈折率層の上に、高屈折率層用塗布液Aをグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素バージしながら2.40 W/cmの空冷メタルハイドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度5.0 mW/cm²、照射量6.00 mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層（屈折率1.93、膜厚107 nm）を形成した。

【0195】

高屈折率層の上に、低屈折率層用塗布液Aをグラビアコーターを用いて塗布した。80℃で乾燥した後、酸濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素バージしながら、1.6 W/cmの空冷メタルハイドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度5.0 mW/cm²、照射量6.00 mJ/cm²の紫外線を照射し、低屈折率層（屈折率1.43、膜厚86 nm）を形成した。このようにして、本発明の反射防止フィルム101を作製した。

【0196】

（反射防止フィルム試料102～116の作製）

さらに表1に示すように、前記反射防止フィルム試料101に対して、▲1▼中屈折率層および高屈折率層に使用した二酸化チタン粒子の変更、▲2▼低屈折率層Aに使用している本発明に係る共重合体（P-1）をP-4、P-5、P-13への変更及び▲3▼低屈折率層用塗布液Aの下記低屈折率層用塗布液Bへの変更を行なって、反射防止フィルム102～116を作製した。

【0197】

＜二酸化チタン粒子の作製＞

使用した二酸化チタン粒子の作製方法及び鉄（Fe）をコバルト、アルミニウム、ジルコニウムの各元素のドーパ法（注入方法）及び表面処理法は公知の手法（特開平5-330825）に基づいて行ない、その外は試料102と同様にして、二酸化チタン粒子の中に他の元素を含有させ、かつ表面処理を変えた二酸化チタン微粒子を作製した。各元素の含有量は、Ti/元素（質量比）が98.5/1.5となるように調整した。作製した二酸化チタン粒子は、ルチル型の結晶構造が認められ、1次粒子の平均粒子サイズが4.0 nm、比表面積が38 m²/g、比表面積が4.4 m²/gであった。

【0198】

＜低屈折率層用塗布液Bの調整＞

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー（オプスターJN7228、固形分濃度6質量%、JSR（株）製）を溶解置換して、熱架橋性フッ素ポリマーの固形分濃度10質量%のメチルイソブチルケトン溶液を得た。上記、熱架橋性フッ素ポリマー溶液56.0 gにシリカ微粒子のメチルエチルケトン分散液（MEK-ST、固形分濃度30質量%、日産化学（株）製）8.0 g、上記シラン化合物を1.75 g、およびメチルイソブチルケトン73.0 g、シクロヘキサノン33.0 gを添加して攪拌した。孔径0.4 μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して低屈折率層用塗布液Bを調整した。

【0199】

【表1】

試料No.	101	102	103	104	105	106	107	108
二酸化チタン中元素	コハルト	"	"	"	アルミニウム	ジルコニウム	なし	コハルト
表面処理	水酸化アルミニウムと水酸化ジルコニウム	"	"	"	"	"	"	なし
低屈折率層	A(P-1)	A(P-4)	A(P-5)	A(P-10)	A(P-1)	"	"	"
備考	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	比較例	本発明

【0200】

【表2】

試料No.	109	110	111	112	113	114	115	116
二酸化チタン中元素	アルミニウム	ジルコニウム	なし	コハルト	アルミニウム	ジルコニウム	コハルト	なし
表面処理	なし	"	"	水酸化アルミニウムと水酸化ジルコニウム	"	"	なし	なし
低屈折率層	A(P-1)	"	"	B	"	"	"	"
備考	本発明	本発明	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例

【0201】

(反射防止フィルムの酸化)

1、5 Nの水酸化ナトリウム水溶液を50℃に保温した酸化液および0.1 Nの希硫酸水溶液を調製した。上記各反射防止フィルムを2分間酸化液で処理したのち、水で十分に洗浄し、次いで希硫酸水溶液で中和を行なった後、さらに水で十分に洗浄し、その後100℃で十分に乾燥させた。

【0202】

(反射防止フィルムの評価)

作製した各反射防止フィルムについて、以下の各項目の評価を行った。評価結果を表2に示す。

(1)ヘイズの評価

ヘイズメーター(NHD-1001DP、日本電色工業(株)製)を用いて、反射防止フィルムのヘイズを評価した。

(2)反射率の評価

分光光度計(V-550、ARV-474、日本分光(株)製)を用いて、380～780 nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。450～650 nmの波長範囲における平均反射率を求めた。

(3)耐水性の評価

ハウジング系ガラスフィルターと石英フィルターで屋外平均太陽光条件に調整したキセノンアークランプ式耐光試験機(XF型)を用いて、照射面照度80klux、黒体温度63℃、相対湿度50%の霧理気下で、露光時間0時間、300時間、600時間、900時間の各水準の耐水性試験を行った。

露光後の反射防止フィルムを温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した。反射防止フィルムの高屈折率層を有する側の表面にカッターナイフで基盤目状に縦11本、横11本の切り込みを入れて合計100個の正方形の目目を刻み、日東電工(株)製のポリメチルメタクリレートテープ(NEO-31B)を圧着して密着試験を同じ場所でも繰り返して3回行った。剥がれの有無を目視で観察し、下記の4段階評価を行った。

- : 100個の升目中に割れれが全く認められなかったもの
 ○: 100個の升目中に割れれが認められたものが2升以内のもの
 △: 100個の升目中に割れれが認められたものが3～10升のもの
 ×: 100個の升目中に割れれが認められたものが10升を超えたもの

【0203】

【表3】

サンプル	ヘイズ(%)	平均反射率(%)	耐候性			
			0時間	300時間	600時間	900時間
101	0.34	0.34	◎	◎	◎	◎
102	0.34	0.35	◎	◎	◎	◎
103	0.34	0.35	◎	◎	◎	◎
104	0.34	0.34	◎	◎	◎	◎
105	0.34	0.35	◎	◎	◎	○
106	0.34	0.34	◎	◎	◎	○
107	0.35	0.35	◎	○	×	×
108	0.34	0.34	◎	◎	◎	○
109	0.34	0.34	◎	◎	○	○
110	0.34	0.34	◎	◎	○	○
111	0.34	0.34	◎	△	×	×
112	0.35	0.34	◎	○	×	×
113	0.35	0.34	◎	△	×	×
114	0.35	0.34	◎	△	×	×
115	0.34	0.34	◎	△	×	×
116	0.35	0.33	◎	×	×	×

【0204】

表2から、本発明に係る二酸化チタン粒子を高屈折率層に有し、本発明に係る含フッ素共重合体を低屈折率層に有する反射防止フィルムにより優れた耐候性と反射防止性が実現できる。特に表面処理を行ったコバルト含有の二酸化チタン粒子は耐候性に優れることがわかる。

【0205】

【実施例2】

(画像表示装置の評価)

このようにして作製した本発明の反射防止フィルムを装着した画像表示装置は、反射防止性能に優れ、極めて視認性が優れていた。

【0206】

【実施例3】

(偏光板用保護フィルムの作製)

1. 5Nの水酸化ナトリウム水溶液を50℃に保温した酸化液を調整した。さらに、0.01Nの希硫酸水溶液を調整した。

実施例1～1～5、実施例2～1～2～5で作製した反射防止フィルムにおいて、本発明の高屈折率層を有する側とは反対側の透明支持体の表面を、上記酸化液を用いて酸化処理した。

酸化処理した透明支持体表面の水酸化ナトリウム水溶液を、水で十分に洗浄した後、上記の希硫酸水溶液で洗浄し、さらに希硫酸水溶液を水で十分に洗浄し、100℃で十分に乾燥させた。

反射防止フィルムの高屈折率層を有する側とは反対側の、酸化処理した透明支持体の表面の水に対する接触角を評価したところ、40度以下であった。このようにして、偏光板用保護フィルムを作製した。

(偏光板の作製)

膜厚75μmのポリビニルアルコールフィルム(株)クラレ製)を水1000質量部、ヨウ素7質量部、ヨウ化カリウム105質量部からなる水溶液に5分間浸漬し、ヨウ素を吸着させた。次いで、このフィルムを4質量%ヨウ酸水溶液中で、4.4倍に縦方向に1

軸延伸をした後、緊張状態のまま乾燥して偏光膜を作製した

接着剤としてポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の一方の面に本発明の反射防止フィルム（偏光板用保護フィルム）の酸化処理したトリアセチルセルロース面を貼り合わせた。さらに、偏光膜のもう片方の面には上記と同様にして酸化処理したトリアセチルセルロースフィルムを同じポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼り合わせた。

（画像表示装置の評価）

このようにして作製した本発明の偏光板を装着したTN、STN、IPS、VA、OCBのモードの透過型、反射型、又は、半透過型の液晶表示装置は、反射防止性能に優れ、極めて視認性が優れていた。特にVAモードにおいてその効果は顕著であった。

【0207】

【実施例4】

（偏光板の作製）

ディスプレイック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスプレイック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化している光学補償層を有する光学補償フィルム（ワイドビューフィルムSA-12B、富士写真フィルム（株）製）において、光学補償層を有する側とは反対側の表面を実施例4と同様の条件で酸化処理した。

実施例3で作製した偏光膜に、接着剤としてポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の一方の面に、実施例3で作製した反射防止フィルム（偏光板用保護フィルム）の酸化処理したトリアセチルセルロース面を貼り合わせた。さらに、偏光膜のもう片方の面には酸化処理した光学補償フィルムのトリアセチルセルロース面を同じポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼り合わせた。

（画像表示装置の評価）

このようにして作製した本発明の偏光板を装着したTN、STN、IPS、VA、OCBのモードの透過型、反射型、又は、半透過型の液晶表示装置は、光学補償フィルムを用いていない偏光板を装着した液晶表示装置よりも明瞭でのコントラストに優れ、上下左右の視野角が非常に広く、さらに、反射防止性能に優れ、極めて視認性と表示品位が優れていた。

特にVAモードにおいてその効果は顕著であった。

【0208】

【発明の効果】

本明細書中に詳記した、コバルト、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの元素を含有する二酸化チタンを主成分とする無機微粒子を含有する高屈折率層、および含フッ素ビニルモノマーから導かれる繰返し単位と側鎖に（メタ）アクリロイル基を繰返し単位とを含んでなる共重合の硬化皮膜からなる低屈折率層を有する反射防止フィルムを作製することにより、耐候性（特に、耐光性）に優れた反射防止フィルムを安価で大量に提供することができる。

さらにこれらにより上記特徴を保持した偏光板の作成においては、酸化処理を用いて貼り合わせを行う場合は低屈折率層素材によって酸化による高屈折率層の劣化の少ない偏光板が得られる

これらの反射防止フィルムや偏光板は、画像表示装置に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】（a）～（b）いずれも反射防止性能に優れた反射防止フィルムの層構成を模式的に示す概略断面図である。

【図2】（a）～（b）いずれもさらに防眩性能を有する反射防止フィルムの層構成を模式的に示す概略断面図である。

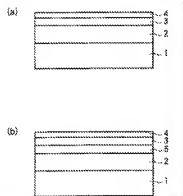
【図3】（a）～（b）いずれも反射防止フィルムを画像表示装置に適用する態様を模式的に示す概略断面図である。

【図4】（c）～（d）いずれも反射防止フィルムを液晶表示装置に適用する態様を模式的に示す概略断面図である。

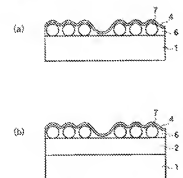
【符号の説明】

- 1 透明支持体
- 2 ハードコート層
- 3 高屈折率層
- 4 低屈折率層（最外層）
- 5 中屈折率層
- 6 防眩層
- 7 平均粒径が0.2～10 μm の粒子
- 8 粘着剤層
- 9 偏光膜の保護フィルム
- 10 偏光膜の保護フィルム
- 11 偏光膜

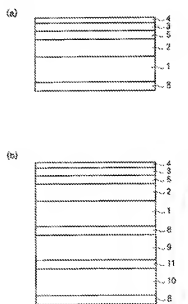
【図1】



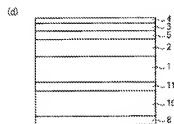
【図2】



【図3】



【図4】



(51)Int.Cl.7

F I

デーマコード (参考)

G 0 9 F 9/00

G 0 9 F 9/00 3 1 3

(72)発明者 大谷 薫明

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

ドクーム(参考) 2H091 FA08X FA11 FA16Z FA37X FB02 FB04 FB12 FB13 HA07 HA09

HA10 LA12 LA17

4F100 AA21B AB10B AB15B AB19B AJ04 AK17C AL01C AR00A EA03 EA07

BA10A BA10C DE01B EJ08C GF48 JN01A JN06 JN18B JN18C YY00R
YY00C

4J100 AD02R AD07R AC27P AE03R AE04R AE09R AE13R AE81Q AG02R AG04R

AJ01R AJ08R AL03R AL09R AL10R AL61R BA03R BA12Q BA17R BC04R
BC05R CA05 JA32

5G435 AW02 BE12 DU12 EF12 FF05 HH03